Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

176. BAND, 1. HEFT

MIT 18 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 25. JULI 1960)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J.F. BERGMANN · MÜNCHEN
1960

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C.W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C.W. Kreidel, und München, J.F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J.F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann, und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 176 **Inhaltsverzeichnis** Heft 1

Originalabhandlungen

Seite

Ceauşescu, D., Acidimetrische Mikrobestimmung von Natrium nach Fällung als Natriumzinkuranylacetat 1

Kelker, H., Gaschromatographische Bestimmung von Formaldehyd. Mit 2 Textabbildungen 3

Erdey, L., und G. Svehla, Über die Fehlerberechnung von indirekten Analysen 8

Kainz, G., und H. Horwatitsch, Zur Kenntnis der Oxydationsvorgänge bei der Elementaranalyse. III. Mitteilung. Aktivierung und Desaktivierung von Oxydationsschichten, die in Kohlendioxydatmosphäre verwendet werden. Mit 9 Textabbildungen 17

Deshmukh, G. S., and J. P. Srivastava, Polarographic Determination of Uranium and Molybdenum in Presence of Each Other. With 2 Figures in the Text 28

Polak, H. L., Die Anwendung von Kaliummanganat in der quantitativen Analyse. VI. Die Bestimmung von Ameisensäure und die Analyse von Ameisensäure-Oxalsäure-Essigsäuregemischen 34

Yamaguchi, S., Elektronenanalyse eines Fe-Ni-Films. Mit 5 Textabbildungen . . . 39

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

176. BAND

MIT 113 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J.F. BERGMANN · MÜNCHEN
1960

Alle Rechte, einschließlich das der Übersetzung in fremde Sprachen und das der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung, vorbehalten. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Springer-Verlag OHG / Berlin · Göttingen · Heidelberg
Printed in Germany

Druck: Wiesbadener Graphische Betriebe GmbH

Inhalt des 176. Bandes

Originalabhandlungen

Seite

Arendt, I., und E. Asmus, Beitrag zur Frage der qualitativen und quantitativen Bestimmung einiger Pyridinderivate mit Hilfe der IR-Absorptionsspektroskopie. Mit 17 Textabbildungen 321

Blasius, E., und K. Riebartsch, Kontrolle des qualitativen Trennungsganges mit Hilfe von Radionukliden. I. Das Verhalten des Thalliums 336

Ceauşescu, D., Acidimetrische Mikrobestimmung von Natrium nach Fällung als Natriumzinkuranylacetat 1

Deckert, W., Die exakte Bestimmung niedriger Kohlensäurekonzentrationen in Luft. Mit 1 Textabbildung 163

Deshmukh, G. S., and J. P. Srivastava, Polarographic Determination of Uranium and Molybdenum in Presence of Each Other. With 2 Figures in the Text 28

Dieterle, W., und H. J. Becher, 1-Phenyl-5-mercapto-tetrazol als Reagens auf Zinkionen 118

Erdey, L., und G. Svehla, Über die Fehlerberechnung von indirekten Analysen 8

Halfter, G., und W. Kuttler, Verwendung eines automatischen Titriergerätes für Titrationen mit Kaliumpermanganat. Mit 1 Textabbildung . . 111

Hartkamp, H., Photometrische Bestimmung kleiner Kupfergehalte mit 6-Methyl-pyridin-2-aldoxim. Mit 6 Textabbildungen 185

Hüser, R., K. Habfast und M. v. Bradke, Die Bestimmung der Stickstoff-Isotopenhäufigkeit im Ammoniakstickstoff. Mit 2 Textabbildungen 429

Issa, I. M., R. M. Issa and L. A. Shalaby, Polarographic Analysis. II. Polarography of Uranium in Sulphate Solutions. With 8 Figures in the Text. . . 250

Issa, I. M., R. M. Issa and L. A. Shalaby, Polarographic Analysis. III. Polarographic Behaviour of Uranium in Phosphoric Acid Solutions. With 7 Figures in the Text 257

Jackwerth, E., und H. Specker, Zur Bestimmung komplexgebundener Solvensmolekeln an extrahierten anorganischen Verbindungen. III. Mitteilung. Mit 8 Textabbildungen 81

Jahr, K. F., und J. Fuchs, unter Mitarbeit von W. Betcke, S. Oelsner und S. Skurnia, Eine neue chemische Methode der Wasserbestimmung in organischen Lösungsmitteln. Mit 2 Textabbildungen 269

Kainz, G., und H. Horwatitsch, Zur Kenntnis der Oxydationsvorgänge bei der Elementaranalyse. III. Mitteilung. Aktivierung und Desaktivierung von Oxydationsschichten, die in Kohlendioxydatmosphäre verwendet werden. Mit 9 Textabbildungen 17

Kainz, G., und H. Horwatitsch, Zur Kenntnis der Oxydationsvorgänge bei der Elementaranalyse. IV. Mitteilung. Über den Einfluß der Schichtlänge und der Strömungsgeschwindigkeit bei der Verbrennungsanalyse. Mit 4 Textabbildungen 175

Kelker, H., Gaschromatographische Bestimmung von Formaldehyd. Mit 2 Textabbildungen 3

Korkisch, J., Beiträge zur analytischen Chemie des Zirkoniums. VI. Methode zur Bestimmung von Zirkonium in Legierungen 403

Kretz, R., Die Bestimmung höherer Alkoxylgruppen. Mit 1 Textabbildung . 421

Majumdar, A. K., and C. P. Savariar, Spectrophotometric Determination of Beryllium and Zirconium using Chromotrope-2C. With 6 Figures in the Text 170

Menon, P. G., and D. Singh, Conductometric Estimation of Thorium in Dilute Thorium Chloride. With 4 Figures in the Text 264

Seite

Neu, R., Der Nachweis von Bor in organischer Bindung 343
Polak, H. L., Die Anwendung von Kaliummanganat in der quantitativen Analyse. VI. Die Bestimmung von Ameisensäure und die Analyse von Ameisensäure-Oxalsäure-Essigsäuregemischen 34
Pulss, G., Eine einfache Mikrobestimmung der Phosphorsäure im Kjeldahlaufschluß von biologischem Material nach der Molybdat-Vanadat-Methode. Mit 1 Textabbildung 412
Rao, V. Panduranga, P. V. Krishna Rao and G. Gopala Rao, Titration of Cerium(IV) Sulphate with Sodium Oxalate at the Room Temperature using Ferroin as Internal Indicator 333
Řezáč, Z., und M. Figarová, Über die Bestimmung von Ammoniakstickstoff in Mischdüngern durch Titration mit Natriumhypochloritlösung 115
Riemschneider, R., und K. Petzoldt, Manganorganische Verbindungen. 6. Mitteilung. Manganbestimmung in organischen Verbindungen 401
Schwarz, H., Die photometrische Bestimmung des Vanadiums in Hartmetallen, Carbiden und Oxyden der Metalle Wolfram, Niob, Tantal und Titan. Mit 7 Textabbildungen 241
Shukla, B. K., and D. J. Mehta, Adaptation of the Bitartrate Method for the Estimation of Potassium in Sea Bittern 355
Sommer, G., Zur Bestimmung der Huminsäuren in Badetorfen. Mit 3 Textabbildungen 347
Tandon, J. P., and R. C. Mehrotra, 8-Hydroxyquinoline and 8-Hydroxyquinaldine as Reagents for the Colorimetric Estimation of Chromium. With 2 Figures in the Text 87
Tewari, S. N., Detection of Reducing Sugars in Urine Specimens by Paperchromatography 406
Tewari, S. N., Paperchromatographic Analysis of Inks, Dyestuffs and Lipsticks and their Importance in Crime-Detection 408
Tripathi, K. K., and D. Banerjea, Nicotinamidoxime as an Analytical Reagent. Part III. Polarographic Studies on the Nature of the Nickel Complex and Spectrophotometric Determination of the Metal. Wit 2 Figures in the Text 91
Umland, F., und K.-U. Meckenstock, Photometrische Bestimmung kleiner Mengen Calcium mit Glyoxal-bis-(2-hydroxy-anil). Mit 6 Textabbildungen . 96
Yamaguchi, S., Elektronenanalyse eines Fe-Ni-Films. Mit 5 Textabbildungen . 39
Zutshi, K., and J. N. Gaur, Volumetric Estimation of Thorium by Ferrocyanide 161

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Literatur (H. F. Linskens; F. Feigl) 121
Anwendung der Statistik in der analytischen Chemie (K. Doerffel; H. Kaiser und H. Specker; K. Doerffel) 122
Spurenanalyse und ihre Anwendungen (D. Monnier) 122
Spektralanalyse (V. V. Korolev und Ä. E. Vajnštejn; L. N. Filimonov und V. V. Poljakova; A. K. Rusanov und L. I. Sosnovskaja) 122
Flammenphotometrie (A. Püschel und S. Eckhard) 123
Genauigkeit spektrophotometrischer Messungen (G. S. Terešin; G. Kortüm) 123
Genauigkeit bei der Röntgen-Emissions-Spektralanalyse (P. D. Zemany, H. G. Pfeiffer und H. A. Liebhafsky) 124
Röntgenfluorescenzanalyse (E. J. Felten, I. Fankuchen und J. Steigman) 124
Röntgenographische Bestimmung von schweren Atomen in Medien kleinerer Ordnungszahl (C. A. Ziegler, L. L. Bird und D. J. Chleck) 124
Das freie Volumen von Ionenaustauschersäulen bei der Elutionschromatographie (G. D. Manalo, R. Turse und W. Rieman III) 124

Seite

Gaschromatographie (S. Dal Nogare und J. C. Harden; J. H. Sullivan, J. T. Walsh und Ch. Merritt jr.; A. B. Littlewood; N. H. Ray; D. M. Rosie und R. L. Grob; N. Brenner und L. S. Ettre) 125
Papierchromatographie (J. J. Kolb; L. I. Woolf; K. Formanek und H. Höller; J. Bartos) 126
Bestimmung der Gammastrahlen-Aktivität aus dem integrierten Absorptionspeak (D. F. Covell) 126
Metallfällungen mit substituierten Phenylarsinsäuren (A. Musil und R. Pietsch; R. Pietsch; R. Pietsch) 127
Extraktion von Metallsalzen mit Methylisobutylketon aus sauren Lösungen (H. Gotô und Y. Kakita) 127
Quantitative Prüfung von Extraktionsgleichgewichten (M. Oosting; M. Oosting) 128
Reaktionsfähigkeit verschiedener oxydierend wirkender Stoffe gegenüber verdünnter Kaliumjodidlösung (A. P. Altshuller, C. M. Schwab und M. Bare) 128
Volumetrische Bestimmung von Kupferron und Kupferronaten (I. A. Šeka und K. F. Karylševa) 128
Herstellung von Standardgasmischungen mit einem Bestandteil in niedriger Konzentration (J. Wacławik) 129
Entwicklung der Bezugsmaterialien mit beschleunigter Zusammensetzung (J. I. Hoffman) 129
Beziehungen zwischen Stabilität der Metallkomplexe und der Struktur der Komplexbildner (G. Schwarzenbach) 129
Herabsetzung der Luminescenzausbeute von Phosphoren durch Spurenelemente (A. Bradley und N. V. Sutton) 130
Darstellung von Sulfatocersäure (H. Diehl und G. F. Smith) 130
Verwendung von N-Phenylanthranilsäure als Redoxindicator (R. Belcher, D. I. Rees und W. I. Stephen) 130
Identität der Farbreagentien Natriumrhodizonat und Tetrahydroxychinon (S. P. Singhal und B. D. Jain) 131
Eigenschaften von Eriochromcyanin R (V. Suk und V. Miketuková) 131
Verwendung des Silberreduktors in der chemischen Analyse (J. Doležal, J. Drahoňovský und J. Zýka) 131
Träger für sehr kleine Einwaagen beim Arbeiten mit der Quarzfadenmikrowaage (R. S. Thomas) 132
Automatisch registrierende Thermowaage (J. G. Rabatin und C. S. Card) 133
Herstellung und Eichung von Mikropipetten aus Polyäthylen (H. Mattenheimer und K. Borner) 133
Automatische und kontinuierlich arbeitende Destillationsapparatur (N. Huppes und J. J. de Jong) 133
Fehlerquellen bei der Verwendung von Polyäthylengefäßen (L. S. Theobald) 134
Flammenphotometrie (W. H. Foster jr. und D. N. Hume; M. R. Baker und B. L. Vallee; W. H. Foster jr. und D. N. Hume; M. R. Baker und B. L. Vallee; K. Fuwa, R. E. Thiers, B. L. Vallee und M. R. Baker; M. R. Baker und B. L. Vallee) 194
Selbstbau eines registrierenden Spektropolarimeters für den Bereich von 240 bis 600 nm (M. Grosjean, A. Lacam und M. Legrand) 196
Ermittlung der günstigsten Arbeitsbedingungen bei säulenchromatographischen Trennungen (M. M. Senjavin und E. P. Žirov) 196
Fällungschromatographie (St. A. Ivanov) 197
Gaschromatographie (E. H. Lee und G. D. Oliver) 197
Untersuchung über die quantitative elektrolytische Bestimmung von Metallionen (M. Tanaka) 197
Polarographie (H. Shirai; L. Silverman und W. G. Bradshaw) 198
Hochfrequenztitration (K. Ishi, S. Hayashi und S. Fujiwara) 198
1-Hydroxyacridin als neues analytisches Reagens (M. Ishibashi, Y. Yamamoto und H. Yamada; H. Irving, E. J. Butler und M. F. Ring) 198

Seite

Eignung einiger Triphenylmethanfarbstoffe als Indicator für die Titration von Basen mit Perchlorsäure in Eisessig (O. W. Kolling und Mc C. L. Smith) 199
Titration organischer Basen in Nitromethan (C. A. Streuli) 199
Spektralanalyse (A. Danielsson, F. Lundgren und G. Sundkvist; A. Danielsson und G. Sundkvist; A. Danielsson und G. Sundkvist) 282
IR-Spektroskopie in wäßrigen Lösungen (J. D. S. Goulden) 283
Analytische Anwendung der Röntgenfluorescenzstrahlung (M. Graulier) . . 283
Gaschromatographie (D. H. Desty und C. L. A. Harbourn; P. Kratz, H. Jacobs und B. M. Mitzner). Mit 1 Textabbildung 283
Arbeiten mit radioaktiven Stoffen (N. I. Gusev, P. N. Palej, I. G. Sentjurin und I. S. Skljarenko) 284
Elektrophorese (W. Bockemüller; W. Bockemüller und A. Oerter; H. Svensson) 284
Polarographie (M. T. Kelley, H. C. Jones und D. J. Fisher) 285
Adsorptionsindicator für argentometrische Titrationen (J. de Oliveira Meditsch) 285
Isatinoxim als Reagens (L. S. Malowan) 285
Analyse von Systemen, die wasserfreie Salze enthalten (N. K. Voskresenskaja) 285

II. Analyse anorganischer Stoffe

Coulometrische Titration von Kupfer(II) mit elektrolytisch erzeugtem Zinn(II) (J. J. Lingane; I. M. Kolthoff und C. J. Sambucetti) 286
Elektroanalytische Bestimmung von Silber und Quecksilber neben Kupfer (H. Hayakawa) 286
Magnesium (V. M. Babenišev und A. I. Blesnova) 286
Cadmium (A. I. Lazarev und V. I. Lazareva) 287
Polarographische Bestimmung von Aluminium und Gallium nebeneinander (B. A. Cooney und J. H. Saylor) 287
Scandium (I. M. Korenman, V. P. Gunina und L. K. Trifonova) 288
Cer (N. Jordanov und C. Daiev) 289
Bestimmung von Ytterbium neben großen Mengen Erbium (J. P. Gochstein und G. A. Kutyreva) 289
Thorium (W. J. Ross und J. C. White) 290
Uran (V. G. Gorjušina und T. A. Arčakova; G. W. C. Milner und J. H. Nunn) 290
Thallium (G. S. Deshmukh, S. V. Tatwawadi und M. S. Vaikuntam; A. I. Busev und V. G. Tipcova) 291
Beweis für das Vorliegen einer einheitlichen Verbindung von Si_2O_3 in den dünnen Schichten (E. Cremer, A. Faessler und H. Krämer) 292
Polarographische Bestimmung von Titan und Niob nebeneinander (D. I. Kurbatov) 292
Maßanalytische Bestimmung von Zirkonium und Hafnium im Gemisch ihrer Oxyde (L. J. Ottendorfer) 292
Bestimmung von Zirkonium neben Niob und Tantal (A. V. Vinogradov und V. S. Špinel) 293
Elektrolytische Bestimmung von Wismut und Blei (H. Hayakawa) 293
Tantal (B. M. Dobkina und E. I. Petrova; A. E. O. Marzys; J. I. Dinnin) . 293
Fluorid (I. M. Kolthoff und C. J. Sambucetti; D. Patnaik, I. B. Mishra und K. K. Tripathy; H. H. Willard und O. B. Winter) 294
Spektrophotometrische Eisen(III)-Bestimmung mit Acetylaceton (T. Shigematsu und M. Tabushi) 294
Methode zur Tritiumbestimmung (W. G. Verly, G. Hunebelle und G. Thomas; P. A. Ciccarone, G. Thomas und W. G. Verly) 359
Spektralphotometrische Endpunktsbestimmung bei der Wasserbestimmung nach Karl Fischer (K. R. Connors und T. Higuchi; C. Rehm, J. I. Bodin, K. A. Connors und T. Higuchi) 360

Seite

Schnellmethode zur Lithiumbestimmung neben Aluminium (L. Giuffrè und F. M. Capizzi) 360
Arsenometrische Bestimmung von Kupfer(I)- und Kupfer(II)-ionen nebeneinander (A. S. Kiss) 360
Anwendung von Fluoresceinkomplexon (Calcein) als Indicator bei der komplexometrischen Bestimmung von Kupfer und Mangan (F. Vydra, R. Přibil und J. Körbl) 361
Silber (S. Hirano und A. Mizuike; S. V. Suryanarayana, A. K. Bose und H. N. Das Gupta; S. V. Suryanarayana, A. K. Bose und H. N. Das Gupta; Y. Israel und A. Vromen) 361
Polarographische Bestimmung von Gold (M. B. Bardin und V. S. Temjanko). Mit 1 Textabbildung 363
Abtrennung von Berylliumspuren (Z. Šulcek, J. Michal und J. Doležal; Z. Šulcek, J. Michal und J. Doležal) 363
Magnesium (H. Gotô und E. Sudô; Ch. E. White und F. Cuttitta; D. C. Freeman und C. E. White; F. Cuttitta und Ch. E. White) 363
Volumetrische Bestimmung von Quecksilber(I)-verbindungen mit alkalischem Permanganat (I. M. Issa, M. Hamdy und A. el Hadidy) 364
Polarographische Methode zur Schnellbestimmung von geringen Quecksilber(II)-gehalten (Y. Israel; Y. Israel und A. Vromen) 365
Aluminium (E. Pungor und E. E. Zapp; E. Pungor) 365
Rasche Bestimmung von Aluminium und Titan (L. Giuffrè und F. M. Capizzi) 366
Bestimmung von Cer(III)-Oxalat (A. Glasner und M. Steinberg) 366
Thorium (A. Basiński und M. LangO; G. J. Narain und B. Abani; F. M. Šemjakin und V. A. Volkova; F. L. Hahn) 366
Bestimmung von Thorium und Cer mit N-Benzoylphenylhydroxylamin (S. K. Sinha und S. C. Shome) 367
Verwendung organischer Farbstoffe zur polarographischen Bestimmung von Uran und von Zirkonium (M. Ishibashi, T. Fujinaga und K. Izutsu; J. M. Yoe, F. Will und R. A. Black) 367
Trennung von Uran von Aluminium, Thorium, Cer und Lanthan (K. Singh, B. Sahoo und D. Patnaik) 368
Selektive komplexometrische Bestimmung von Blei und Aluminium unter Anwendung von o-Phenanthrolin als Maskierungsmittel für einige zweiwertige Elemente (R. Přibil und F. Vydra) 368
Titan (J. R. Beevers und B. Breyer) 369
Reduktion von Arsen(V) mit Ammoniumjodid und anschließende Fällung als As_2S_3 mit H_2S (W. M. Dowson) 370
Anwendung von Trihydroxyfluoronderivaten für die colorimetrische Bestimmung von dreiwertigem Antimon (Ming-Lien Lu, Ta-Chun Liu, I-I Yen und Wei-Kau King) 370
Potentiometrische Bestimmung von Wismut mit Kaliumcyanoferrat(II)-lösung (H. Basińska und Z. Orylski; H. Basińska und K. Orylska; F. L. Hahn) 370
Colorimetrische Bestimmung von Vanadium (F. W. Staten und E. W. D. Huffman) 371
Trennung von Niob und Tantal (A. K. Majumdar und A. K. Mukherjee) . . 371
Jodometrische Bestimmungsmethode von Persulfaten (N. Wahba, M. F. el Asmar und M. M. el Sadr) 371
Colorimetrische Bestimmung von Cr^{III} neben Cr^{VI} (M. R. Verma, V. M. Bhuchar, K. C. Agrawal und R. K. Sharma) 372
Fluorbestimmung als Lithiumfluorid (E. R. Caley und G. R. Kahle) 372
Coulometrische Titration von Mangan als Permanganat mit elektrolytisch erzeugtem Vanadylion (D. G. Davis) 372
Spektrophotometrische Bestimmung von Eisen(III) neben Eisen(II) mittels Resorcin (G. S. Rao) 373
Analyse von Eisen und Cer (D. G. Davis) 373
Trennung Eisen-Kobalt und Aluminium-Beryllium durch Ionenaustausch (R. N. Golovatyj und M. N. Kotovskaja) 373

Seite

Polarographische Simultanbestimmung von Eisen und Nickel (S. L. Phillips und E. Morgan) 374
Kobalt (D. Monnier, J. Vogel, W. Haerdi und P. E. Wenger; W. B. Brown und J. F. Steinbach; W. D. Duffield; H. R. Marston und D. W. Dewey) Mit 2 Textabbildungen 374
Gravimetrische Bestimmung von Kobalt und Nickel und ihre Trennung von Kupfer mit Benzoylphenylhydroxylamin (S. R. Sinha und S. C. Shome) . 376
Spektrophotometrische Bestimmung von Palladium mit 4-Methyl-1,2-cyclohexandiondioxim (Ch. V. Banks und R. V. Smith; Ch. V. Banks und D. T. Hooker) 376
Natrium, Kalium (A. Rokosz und M. Dyrek; J. Tokarski) 437
Rubidium (T. E. Shellenberger, R. E. Pyke, D. B. Parrish und W. G. Schrenk) 437
Silber (B. Kamieński; J. Machaczka-Janikowa) 438
Titration von Ag^+ und Cu^{2+} (F. Sierra und G. Asensi; H. Flaschka und H. Abdine) 438
Bedingungen zur genauen Bestimmung von Calcium und Magnesium mit ÄDTA (L. L. Lewis und L. M. Melnick) 438
Indirekte colorimetrische Bestimmungsmethode von Bor (R. H. Campbell und M. G. Mellon) 439
Schnellbestimmung des Aluminiumgehaltes mittels Hochfrequenz-Titration (E. Pungor und E. É. Zapp; E. Pungor) 439
Cyanid (Y. Tanaka und S. Yamamoto; Y. Tanaka und S. Yamamoto) 440
Amperometrische Bestimmung von Zinn mit Kupferron (S. S. Yamamura, J. E. Rein und G. L. Booman) 440
Nitrat (Ph. Mechelynck und C. Mechelynck-David; H. Hamaguchi, R. Kuroda, M. Yoshida und N. Onuma; J. López-Ritas) 441
Bestimmung von Phosphat (A. A. Hirata und D. Appleman; D. N. Bernhart und A. R. Wreath) 441
Antimon, Arsen (K. Ueno und T. Tachikawa) 442
Spektrophotometrische Vanadiumbestimmung (G. W. Wallace und M. G. Mellon) 442
Wolfram (C. C. Miller und D. H. Thow) 443
Fluorid (H. Stegemann und G. F. Jung; J. G. Surak, D. J. Fisher, C. L. Burros und L. C. Bate) 443
Potentiometrische Simultanbestimmung von Chlorid und Oxalat mit Silberpermanganat als Maßlösung (V. Pavelka und R. Palouš) 444
Coulometrische Bestimmung von Perjodat (H. L. Kies und J. J. Buyk; H. L. Kies und G.-J. van Weezel) 445
Polarographie von Technetium als Pertechnetat (R. J. Magee, I. A. P. Scott und C. L. Wilson) 445
Potentiometrische Rheniumbestimmung in Anwesenheit von Molybdän (D. I. Rjabčikov, V. A. Zarinskij und I. I. Nazarenko) 446
Bestimmung von Hexacyanoferrat(II) neben Hexacyanoferrat(III), Cyanid und Rhodanid (S. Arribas-Jimeno) 446
Gleichzeitige spektrophotometrische Kobalt- und Nickelbestimmung mit Oxamidoxim (G. A. Pearse jr. und R. T. Pflaum) 446
Volumetrische Bestimmung von Nickel und Kobalt (F. Bermejo-Martínez und M. Paz-Castro) 447
Untersuchung der Reaktionen von 2-Carboxyisonitrosoacetanilid und seinem Methylester mit Metallionen (F. Buscaróns und L. M. Munné; F. Buscaróns und L. M. Munné; F. Buscaróns und L. M. Munné) 447

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Literatur (H. Roth) 43
Elektrische Zündung für die Verbrennung in der Sauerstoff-Flasche (W. Schöniger, A. J. Martin und H. Deveraux) 43

Seite

Bestimmung von Bor in Borsäureestern (D. L. Hunter, L. L. Petterson und H. Steinberg) 44
Bestimmung von Kohlenstoff-14 (E. C. S. Little) 44
Absorption von Kohlendioxyd durch Natronasbest und Natronkalk (G. Kainz und L. Hainberger) 44
Aminostickstoffbestimmung (G. Kainz, F. Kasler und H. Huber; G. Kainz und H. Huber; G. Kainz, F. Kasler und H. Huber; A. T. Austin; G. Kainz und H. Huber) 45
Schnelle, chelatometrische Bestimmung von Phosphat (R. Bennewitz und I. Tänzer; G. V. Zavarov, G. A. Žitarev und N. T. Karabanov) 46
Schnelle Mikro- und Halbmikrobestimmung von Arsen in organischen Verbindungen (M. M. Tuckerman, J. H. Hodecker, B. C. Southworth und K. D. Fleischer; P. Fleury; M. Jean; B. Zak, H. H. Willard, G. B. Myers und A. J. Boyle; R. D. Strickland und C. M. Maloney) . . . 46
Volumetrische Mikrobestimmung für Schwefel in organischen und anorganischen Sulfaten (R. N. Boos; W. Schöniger; D. M. Fitzgerald; R. W. Schmid und C. N. Reilley) 47
Komplexometrische Endbestimmung des Schwefels in organischen Substanzen im Anschluß an verschiedene Aufschlußverfahren (U. Bartels und H. Hoyme; S. Ohashi; W. Schöniger) 47
Halogenbestimmung in organischen Substanzen (R. L. Menville und W. W. Parker; Moeller und Therald) 47
Mikrobestimmung von Fluor in organischen Verbindungen (A. Kondo) . . . 48
Elementaranalyse (M. Večeřa, D. Šnobl und L. Synek) 377
Beschreibung eines verbesserten Brenners zur Bestimmung von 20—50 g-Proben fester organischer Präparate (R. Wickbold; L. L. Farley, F. L. Detert, S. W. Nicksic und W. P. Webb) 377
Bestimmung von Kohlenstoff-14 und von Tritium (D. R. Christman und C. M. Paul; D. R. Christman und A. P. Wolf) 377
Mikroanalytische Schnellbestimmung von Arsen in organischen Substanzen (W. Merz; W. Schöniger) 378
Halbmikromethode zur Bestimmung von Fluor und Phosphor in organischen Verbindungen (Ch. Eger und J. Lipke; Ch. Eger und A. Yarden; D. N. Bernhardt und A. R. Wreath) 378
Schnelle automatische Verbrennung organischer Substanzen bei der Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff (M. Večeřa, F. Vojtěch und L. Synek; M. Večeřa) 448
Mikrobestimmung von Stickstoff (M. Večeřa und L. Synek; L. Synek und M. Večeřa; J. Unterzaucher). Mit 1 Textabbildung 448
Anomale Reaktion von Phenolen bei der Aminostickstoffbestimmung nach van Slyke (G. Kainz und H. Huber) 449
Mikrobestimmung des Schwefelgehaltes organischer Verbindungen (L. Mázor, T. Meisel und L. Erdey; F. Zinneke; W. Schöniger; Zimmermann-Bürger; L. Erdey, L. Mázor und T. Meisel; L. Mázor, T. Meisel und E. Erdey; M. Ishidate und E. Kimura) 450
Mikrobestimmung von Halogen in organischen Verbindungen (M. Ishidate und E. Kimura) 451
Halbmikromethode zur Bestimmung von Chlor in hochchlorierten organischen Verbindungen (M. Ballester und J. Riera; P. N. Fedoseev und N. P. Ivašova) 451

2. Qualitative und quantitative Analyse

Bestimmung der Löslichkeit organischer Verbindungen (J. A. Jaecker und F. Schneider) 134
Chromatographische Spaltung von racemischen Verbindungen (G. Karagounis, E. Charbonnier und E. Flöss) 134
Bestimmung organischer Hydroxylgruppen durch katalysierte Acetylierung (J. S. Fritz und G. H. Schenk) 134

Seite

Kohlenwasserstoffe (F. Armitage; K. Friedrich; P. R. Gray, D. H. Clarey und W. H. Beamer) 135
Gaschromatographische Bestimmung von Alkoholen neben großen Mengen von Wasser (J. E. Zarembo und I. Lysyj) 136
Bestimmung von Aminoäthylvinyläther (I. Rosenthal, F. Jackson und W. Watanabe) 136
Einfacher Nachweis von Phosphorsäureestern auf Papierchromatogrammen (E. S. Rorem) 137
Photometrische Bestimmung quaternärer Ammoniumionen (G. Schill; G. Schill und B. Danielsson) 138
Bestimmung kleiner Mengen eines sekundären Amins in aliphatischen primären Aminen mit hohem Molekulargewicht (A. J. Milun und J. P. Nelson) . . . 139
Spektralphotometrische Bestimmung von primären Nitroparaffinen (I. R. Cohen und A. P. Altshuller) 139
Gaschromatographische Trennung der C_1—C_4-Nitroparaffine (R. M. Bethea und T. D. Wheelock) 139
Titanometrische Bestimmung von Nitroverbindungen, insbesondere der Dinitrophenylhydrazone von Carbonylverbindungen (L. Blom und J. Caris; W. Matthias) 140
Oxydimetrische Hydroxylaminmethode zur Carbonylbestimmung (B. Buděšínský und J. Körbl) 140
Schnelle papierchromatographische Trennung der 2,4-Dinitrophenylhydrazone der gesättigten aliphatischen Aldehyde C_1—C_9 (V. R. Bhalerao und F. A. Kummerow) 140
Mikrobestimmung von Hexamethylentetramin und Hexamethylentetraminmandelat (B. W. Griffiths und J. E. Logan) 141
Massenspektrometrische Bestimmung der Hydroformylierungsprodukte von Sorbinsäureäthylester (R. E. Kourey, B. L. Tuffly und V. A. Yarborough; A. E. Montagna und L. V. McQuillen) 141
Bestimmung von Schwefelkohlenstoff (V. Šedivec und J. Flek) 141
Gaschromatographische Bestimmung von Äthylenglykolen (L. Ginsburg) . . 142
Papierchromatographische Trennung von DNP-Aminoalkoholen (W. Grassmann und A. Riedel; R. Strobel) 142
Bestimmung von Thioglykolsäure (Suseela B. Sant und B. R. Sant) 142
Colorimetrische Bestimmung von Dicarbonsäuren und ihrer Derivate (V. Fishman-Goldenberg und P. E. Spoerri; V. Goldenberg und P. E. Spoerri) 142
Oxydimetrische Bestimmung von Oxalsäure, Malonsäure, Weinsäure, Citronensäure und Salicylsäure (M. Ishibashi, T. Shigematsu und S. Shibata) . . 143
Spektrometrische Bestimmung von Aldosen mit Hypojodit (G. L. Miller und A. L. Burton) 143
Jodometrische Bestimmung der Glucose (L. Maros und E. Schulek) 143
Bestimmung reduzierender Zucker mit alkalischer Kupferlösung (M. Somogyi; P. Shaffer und M. Somogyi; L. G. Paleg; N. Nelson) 144
Unterscheidung von Zuckern und Zuckeralkoholen bei der Papierchromatographie (R. C. Bean und G. G. Porter) 144
Trennung und quantitative Bestimmung der Methylarabinoside (D. F. Mowery jr.) 145
Einfluß von Aminosäuren auf die Anthronreaktion von Uronsäuren (J. R. Helbert und K. D. Brown) 145
N-Acetylierung und Bestimmung von Hexosaminen (G. A. Levy und A. McAllan; J. L. Reissig, J. L. Strominger und L. F. Leloir) 145
Oxydationsmethode mit Perjodat zur Bestimmung der Glykogen-Endgruppen (F. W. Fales; F. W. Fales) 145
Aromatische Kohlenwasserstoffe (Ta-Chuang Lo Chang und C. Karr jr.; P. V. Peurifoy, S. L. Slaymaker und M. Nager) 146
Trennung der m- und p-Isomeren der Xylole, Kresole und Toluidine durch Adsorptionschromatographie (M. A. Hughes, D. White und A. L. Roberts) 147
Bestimmung der isomeren Verteilung von o- und p-Toluolsulfonamiden (F. N. Stewart, J. E. Caldwell und A. F. Uelner) 147

Seite

Nachweis und Bestimmung von Phenothiazinen durch Papierchromatographie (G. Nadeau und G. Sobolewski; R. Munier) 147
Nachweis von Arylsulfonsäuren auf Chromatogrammen (J. Borecky) . . . 148
Titration phenolischer Hydroxylgruppen in nichtwäßriger Lösung (E. J. Greenhow und J. W. Smith; M. Katz und R. A. Glenn) 148
Papierchromatographie der Phenole und ihrer Derivate mit wäßrigen Elektrolytlösungen (A. Resplandy) 148
Papierchromatographie der Naphtholsulfosäuren (J. Kolšek und M. Perpar; J. Kolšek, M. Perpar und M. Zupanic) 149
Schnellbestimmung von p-Phenylendilithium (A. F. Clifford und R. R. Olsen) 149
Bestimmung der Reinheit von Terephthalsäure (W. Czerwiński). Mit 1 Textabbildung 149
Reaktionsbedingungen zum qualitativen Nachweis von Phthalsäure (H. Chomse und I. Arend; F. Feigl) 151
Spektrophotometrische Bestimmung von p-Aminosalicylsäure und p-Aminophenol (P. A. Caccia) 151
Nachweis von Chinonen mit äußerem Chinonringsystem (E. Sawicki, T. W. Stanley und T. R. Hauser) 152
Amperometrische Titration von Anthrachinonmono- und -disulfonsäuren (M. Matrka und Z. Ságner) 152
Polarographie der Trithione (L. Stárka und L. Jirousek) 152
Gaschromatographische Analyse von Jononen und Methyljononen (R. O. Crisler und Ch. L. Benford) 153
Quantitative anodische chronopotentiometrische Bestimmung von 2-Mercaptobenzthiazol und von 2,4-Toluoldiamin (J. D. Voorhies und J. S. Parsons) 153
Bromatometrische Bestimmung einiger Hydrazinderivate (F. Jančik, O. Činkova und J. Körbl) 153
Papierchromatographie von Polyestern (I. Arendt und H.-J. Schenck) . . . 154
Indirektes Verfahren zum Nachweis und zur Bestimmung von Mono- und Dibutylphosphat in Tributylphosphat (S. Siekierski; J. S. Fritz und M. O. Fulda) 379
Bestimmung von Formaldehyd und Polyoxymethylen nebeneinander (Z. Bellen; D. Vorländer; G. Romijn) 379
Fällungsprodukte von Caprolactam mit Kaliumquecksilberjodid (H. Sikorska-Tomicka und K. Czerepko; K. Czerepko und H. Sikorska-Tomicka) 380
Komplexometrische Bestimmung von Diacetyl (C. Hennart und E. Merlin) . 380
Nachweis und Erkennung von Desoxyzuckern auf Papierchromatogrammen (A. P. MacLennan, H. M. Randall und D. W. Smith) 380
Bestimmung von Gluconolacton und Galaktonolacton und deren freien Säuren (O. G. Lien jr.; A. F. Brodie und F. Lipmann; O. Cori und F. Lipmann; S. Hestrin) 381
Polarographische Analyse von Polyphenylen (L. Silverman, W. G. Bradshaw und M. E. Shideler) 381
Gaschromatographische Trennung und Identifizierung von Abbauprodukten von Porphyrinen (H. V. Moorley, F. P. Cooper und A. S. Holt) 382
Massenspektrometrische Analyse organischer Verbindungen (C. Bokhoven; Ch. J. Varsel, F. A. Morrell, F. E. Resnik und W. A. Powell; F. W. McLafferty; F. W. McLafferty; F. W. McLafferty und R. S. Gohlke; G. P. Happ und D. W. Stewart; A. G. Sharkey jr., J. L. Shultz und R. A. Friedel; F. W. McLafferty) 451
Aliphatische alkoholische Hydroxylgruppen (R. O. Crisler und A. M. Burrill) 453
Identifizierung der Bruchstückionen von Dialkylboranen im Massenspektrum (Ch. O. Wilson jr. und I. Shapiro; F. W. McLafferty; R. E. Florin, L. A. Wall, F. L. Mohler und E. Quinn) 453
Hydroxylzahlen von Polyäthern und Polyestern (C. L. Hilton) 454
Identifizierung von Sulfiden (J. Petránek, M. Večeřa und M. Jurečˇek; J. Petránek und M. Večeřa) 454
Aliphatische Amine (G. W. Stevenson und S. H. Biers; I. Mazurek) 454

Seite

Bestimmung langkettiger quaternärer Ammoniumverbindungen (L. D. Metcalfe; E. A. Peterson und H. A. Sober) 455
Bestimmung von Nitromethan neben Nitrit in den gasförmigen Produkten der Nitrierung von Methan (J. Giber und T. Meisel) 455
Identifizierung einer Anzahl organischer Substanzen (W. C. McCrone) 456
Verbesserung der Bestimmung organischer Nitroverbindungen mittels Coulometrie bei kontrolliertem Potential (J. M. Kruse) 456
Papierchromatographische Trennung von arsenorganischen Verbindungen (L. C. Mitchell) 456
Aldehyde und Ketone (R. Ellis und A. M. Gaddis; R. Ellis, A. M. Gaddis u. Mitarb.; R. E. van Atta und D. R. Jamieson; M. E. Hall) 457
Qualitativer Nachweis von Carboxylsäuren auf mikroskopischem Wege (R. E. Dunbar und C. C. Moore; R. E. Dunbar und W. M. King; P. W. Robertson; A. I. Vogel) 457
Säulenchromatographische Trennung von höheren Fettsäuren in Form ihrer Chlorphenacylester (A. C. Kibrick und S. J. Skupp; W. L. Judefind und E. E. Reid; W. Kimura) 458
Bestimmung von nichtkonjugierten trans-Doppelbindungen in C_{18}-Säuren und Estern natürlicher Herkunft (B. Cleverley) 459
Bestimmung konjugierter cis-trans- und trans-trans-Methyloctadecadienoate (J. R. Chipault und J. M. Hawkins) 459
Mikro- und Halbmikrobestimmung von Isocyanat- und Isothiocyanatgruppen (B. S. Karten und T. S. Ma; S. Siggia und J. G. Hanna) 459
Jodometrische Bestimmung von Äthylenglykol, Glycerin bzw. Mannit (L. Maros und E. Schulek) 459
Chromatographie von Gemischen aus α-Hydroxypropionaldehyd, Hydroxyaceton und Methylglyoxal an Hydrogensulfit-Ionenaustauschern (E. Huff) 460
Lävulinsäure (A. Maurel und J. M. Gastaud) 460
Polarographische Bestimmung von N,N'Äthylendiglycin und Nitrilotriessigsäure als Verunreinigungen der Äthylendinitrilo-tetraessigsäure (R. B. LeBlanc) 461
Zucker (C. C. Spencer und C. J. McGinn; P. Albers und R. Freiskorn) . . . 461
Bestimmung der reduzierenden Wirkung von organischen Verbindungen (K. Schriever) 462
Massenspektrometrische Empfindlichkeiten von Aromaten beim Beschuß mit Niederspannungselektronen (G. F. Crable, G. L. Kearns und M. S. Norris) 462
Spezifischer Nachweis für Anthracenverbindungen (Th. R. Hauser) 463
m-Dinitroverbindungen (J. H. Heotis und J. W. Cavett) 463
Phenole (F. Feigl und E. Jungreis) 463
Nachweis von Phenolestern und Phenoläthern (F. Feigl und E. Jungreis) . 464
Nachweis von Flavanonen und Flavanonolen (R. Neu) 464

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Bestimmung von Safrol und Methylsalicylat in alkoholfreien Getränken (J. B. Wilson) 382
Verfahren zur Erkennung naturreiner Weine an Hand des „K-Wertes" (H. Rebelein; P. G. Garoglio) 383
Bestimmung von Kohlendioxyd in Weinen (M. J. Pro, A. Etienne und F. Feehey) 383
Bestimmung von Glycerin in Wein und Säften (K. G. Bergner und H. Meyer; H. Thaler und W. Roos; E. Bremanis) 383
Branntwein (F. Cacace, M. Ikram und M. L. Stein; R. J. Bouthilet und W. Lowrey) 384
Lösungsmittel für die Fettanalyse in Lebensmitteln (I. R. Sherman) 384

Seite

Quantitative Fettsäureanalyse von Sojabohnen-, Leinsamen-, Korn-, Sonnenblumensamen- und Erdnußöl durch Gaschromatographie (B. M. Craig und N. L. Murty) 385
Quantitative Bestimmung der Fettsäuren des Olivenöls (J. Gracián, E. Vioque und M. Pilar de la Maza; S. H. Bertram; E. Vioque, A. Vioque und M. Pilar de la Maza; H. P. Kaufmann und W. H. Nitsch) 385
Nachweis von Butylhydroxyanisol in Fetten (J. Wurziger und U. Chandra) 385
Bestimmung von freien Lysin-ε-Aminogruppen in Baumwollöl (B. P. Baliga, M. E. Bayliss und C. M. Lyman; F. Sanger; R. R. Porter und F. Sanger) 386
Fluorbestimmung in Kartoffeln und Tee (K.-E. Quentin, S. W. Souci und J. Indinger; K.-E. Quentin; K.-E. Quentin und J. Indinger) 386
Sulfhydryl-Gruppen in Weizen-Glutenen (W. C. Schaefer, C. A. Wilham, R. J. Dimler und F. R. Senti) 386
Bestimmung des Geruchswertes von mexikanischen Knoblaucharten (N. Alfonso und E. Lopez; H. Jäger) 387
Vitamine (E. Brunius; M. F. Clarke; M. F. Clarke; A. Hobson-Frohock) . 387
Identifizierung von Pesticid-Rückständen in Früchten, Gemüsen und tierischen Fetten (W. P. McKinley und J. H. Mahon; F. A. Gunther und R. C. Blinn; L. R. Jones und J. A. Riddick) 388
Nachweis und halbquantitative Bestimmung von chlorierten organischen Pesticid-Resten in Nahrungsmitteln durch Papierchromatographie (P. A. Mills; L. R. Jones und J. A. Riddick; L. C. Mitchell) 388

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Literatur (K. Winnacker und L. Küchler) 48
Atmosphärische Luft (B. E. Saltzman und N. Gilbert; I. Popa und L. Armăşescu; A. V. Demidov, L. A. Mochov und B. E. Malyškin; I. Popa und L. Armăşescu) 49
Gase (J. Wacławik; J. Sverak; W. Oelsen, G. Graue und H. Haase; S. Waszak; L. J. Brady; C. Stafford, J. E. Puckett, M. D. Grimes und B. J. Heinrich; F. W. Karasek, R. J. Loyd, D. E. Lupfer und E. A. Houser; L. Silverman und W. Bradshaw; J. Wacławik und S. Waszak; S. Waszak) 50
Wasser, Abwasser (E. K. Džaparidze; H. L. Webster und J. Halliday; J. Longwell und W. D. Maniece; J. D. Fairing und F. R. Short) . . 52
Heißextraktionsapparatur zur Bestimmung von Gasen in Metallen (A. Lench und G. S. Martin) 53
Aluminiumschnellbestimmung für Kupferlegierungen (E. Mohr) 53
Polarographische Bestimmung von Tellur in Kupferlegierungen (I. E. Bykov und L. S. Gorškova) 54
Analyse von Silberloten (S. L. Jones; K. A. Kraus und F. Nelson; K. A. Kraus und G. E. Moore) 54
Bestimmung von Sauerstoff in Beryllium nach der Mikro-Vakuumschmelzmethode (E. Booth und A. Parker; E. Booth und A. Parker) 55
Bestimmung von Cadmiumspuren in Aluminium (S. Hashimoto und R. Tanaka) 55
Titanbestimmung in Titanborid, Titanchromborid und in metallischem Titan (E. I. Nikitina) 55
Bestimmung von Aluminium in Titan und Titanlegierungen (B. S. Cyvina und O. V. Konkova) 55
Spektrometrische Analyse von Zirkoniummetall (C. L. Easterday) 56
Analyse der Zirkoniumlegierung Zircaloy-2 auf Zinn, Eisen, Chrom und Nickel (R. W. Ashley und R. W. Jones; F. L. Moore; W. D. Mackintosh und R. E. Jervis) 57
Sauerstoffbestimmung in ZrO_2, TiO_2, Cr_2O_3, Cu, Cd, Ni, Cr, Ti, Zr, Ni-Mo-Legierungen und Ni-W-Legierungen (K. E. Kleiner und N. V. Obolončik; K. E. Kleiner; K. E. Kleiner und L. V. Markova) 58

Seite

Bestimmung von Sauerstoff in Reinstchrom (N. V. Ageev, A. I. Ponomarev und V. A. Trapeznikov) 58
Spektrographische Analyse von Molybdän-Metallpulver (R. Dyck und Th. I. Velder) 58
Bestimmung von Antimon in Molybdänmetall und Molybdaten (A. I. Lazarev und V. I. Lazareva) 59
Eisen, Stahl (G. Wollweber und R. Fehle; H. Hildebrand und W. Diehl; H. Diebel und W. Hanle; F. Thorn; Th. K. Willmer und W. Liedtke; J. Bruch; S. Eckhard; H. Diebel und W. Hanle; V. F. Mal'cev und V. P. Novak; Y. Okura; H. F. Beeghly; Y. Okura; Y. Okura; R. Plathe und G. Beinroth; F. Garton; W. Koch und O. Gautsch; H. Gotô, S. Suzuki, J. Kimura und A. Onuma; L. Reeve; H. Gotô und S. Suzuki; K.-D. Unger, K.-G. Schmitz, K. H. Gerdom und H. Schenck; M. E. Vdovenko und N. E. Spivakovskaja; R. W. Jones und R. W. Ashley; L. Silverman und W. W. Houck) 59
Zersetzung von Chrommagnesiten (Ju. I. Usatenko und E. A. Klimkovič) . . 64
Flammenphotometrische Lithiumbestimmung in Silicatgesteinen und Waschlösungen (H. L. Howling und P. E. Landolt) 64
Aufschlußverfahren zur Borbestimmung in Silicaten (Y. Moriya) 65
Bestimmung von Thorium in Erzen (M. M. Tillu und V. T. Athavale; V. T. Athavale, K. P. Oke und M. M. Tillu; F. S. Grimaldi, L. B. Jenkins und M. H. Fletcher) 65
Komplexometrische Thoriumbestimmung in Erzen und Mineralien (F. V. Zajkovskij; F. V. Zajkovskij und L. I. Gerchardt) 65
Unterschiede zwischen der colorimetrischen und der gravimetrischen Molybdänbestimmung (S. M. Boldina und N. T. Kazanceva) 66
Colorimetrische Schnellbestimmung von Nickel in Kobalt-Arsenerzen (Ju. N. Luščik) 66
Bestimmung kleinster Mengen Kupfer in Bodenproben und anderen biologischen Substanzen (K. Scharrer und E. Schaumlöffel) 67
Komplexometrische Sulfatbestimmung in Bodenextrakten (P. Purowski und E. Lakanen) 68
Wasserbestimmung mit Karl Fischer-Reagens in technischen Produkten (J. Matsudaira und K. Muroi) 68
Volumetrische Bestimmung von Thallium in Natriumjodidkristallen (M. J. Toogood) 69
Bestimmung von CaO und SiO_2 in Schlacken der Bleiaufbereitung (A. N. Karolev und R. A. Karanov) 69
Colorimetrische Bestimmung von Vanadium in Titantetrachlorid (F. G. Žarovskij und A. T. Pilipenko) 69
Automatischer Analysenapparat zur Sulfatbestimmung bei der Phosphorsäureherstellung (H. N. Claudy, F. W. Karasek, B. O. Ayers und J. G. Skinner) 70
Untersuchungen über die Bestimmung von Sulfat in Superphosphat (A. G. C. Morris und S. J. Bozalek) 70
Nachweismethoden für Eisen als Verunreinigung von Kobaltchlorid (M. Langejan) 70
Apparatur zur Bestimmung der Feuchtigkeit in Kohlen (A. Blanzat) 154
Bestimmung des Gasolingehaltes von Erdgas (J. Tóth und L. Gráf) 155
Bestimmung der Porphyrine in Rohpetroleum (J. Sanik jr.; S. Groennings) 155
Bestimmung von Spuren Stickstoff in Petroleumfraktionen (E. C. Schluter jr., J. Holowchak, G. E. C. Wear und E. L. Baldeschwieler; R. W. King und W. B. M. Toukoner; E. D. Noble) 156
Bestimmung von Blei und Mangan in Benzin (G. W. Smith und A. K. Palmby) 156
Bestimmung von Tetraäthylblei in Gasolin (M. Brandt und R. H. Vanden Berg) 156
Bestimmung von Lösungsmittelverunreinigungen, insbesondere Methyläthylketon und Toluol, in Wachsen und Schmierölen (L. R. Durrett) 157
Gaschromatographische Bestimmung von Propadienspuren in Propen (E. Bua, P. Manaresi und L. Motta) 157

Seite

Bestimmung kleiner Mengen Chlorid in Äthylenoxyd (J. G. Hanna und H. M. Schramm) 157
Bestimmung anorganischer Chloride in Äthylenglykol (J. G. Hanna und J. Jura) 157
Bestimmung von Stärke in pflanzlichem Material (J. Trzebiński und L. Ehrenberg) 158
Bestimmung der wesentlichen Bestandteile der Carotinoidextrakte von Blattgewebe (J. Friend und T. O. M. Nakayama, V. H. Booth) 158
Messung des p_H-Wertes von Fasermaterial (A. Agster) 159
Massenspektrometrie hochmolekularer Verbindungen (R. A. Brown, D. J. Skahan, V. A. Cirillo und F. W. Melpolder) 159
Papierchromatographische Trennung von Polyvinylchlorid, Polyvinylacetat, Polystyrol, Celluloseacetat und Polyvinylbutyrat (W. J. Langford und D. J. Vaughan) 160
Trennung von Polyvinylchlorid und Polyvinylacetat (W. J. Langford und D. J. Vaughan) 160
Analyse von Äthylen-Propylen-Kopolymerisaten (E. Bua und P. Manaresi). 160
Bestimmung von Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff in Reinstmetallen (A. L. Beach und W. G. Guldner) 200
Bestimmung von Bleispuren in hochreinen Metallen (T. Yanagihara, N. Matano und A. Kawase; G. C. Barker und I. L. Jenkins) 201
Photometrische Zinnbestimmung mit Phenylfluoron in Kupfer- und Bleilegierungen (C. L. Luke; C. L. Luke) 201
Spektralphotometrische Bestimmung von Antimon in Zink oder Zinkoxyd mit Rhodamin B (R. E. van Aman, F. D. Hollibaugh und J. H. Kanzelmeyer) 202
Bestimmung von Gasen in Plutonium, Uran und Zirkonium (R. E. Taylor) . 202
Bestimmung kleiner Mengen Neptunium in Plutoniummetall (L. J. Slee, G. Phillips und E. N. Jenkins) 202
Radiochemische Bestimmungsmethode für Hafnium in Zirkonium (N. Getoff) 203
Bestimmung von Niob in Tantal (K. S. Bergstresser; M. J. Cabell und I. Milner; A. E. O. Marzys) 203
Spektrochemische Bestimmung von Wolfram in Molybdän (N. I. Tarasevič, A. D. Chlystova und E. A. Pak) 203
Eisen, Stahl (B. Kysil und P. Vobora; G. A. Rudolph und L. C. Flickinger; M. N. Nadkarni, G. G. Nair und Ch. Venkatesvarlu; H. Green; Smith, Backhouse und Woodward) 204
Bestimmung des Mangangehaltes in Ferromangan (R. Přibil und M. Kopanica; V. Šedivec und V. Vašák) 205
Spurenanreicherung mit nachfolgender spektrochemischer Bestimmung von Kobalt, Kupfer, Blei und Zink im Nickel hoher Reinheit (D. M. Švarc und A. I. Granfel'd; V. P. Živopiscev) 206
Bestimmung von Rhodium in Uran-Rhodium-Legierungen (R. D. Gardner und A. D. Hues) 206
Bestimmung von Aluminium in Mineralien (J. P. Riley und H. P. Williams; J. P. Riley; J. P. Riley und H. P. Williams) 207
Anwendung des Zugabeverfahrens bei der spektralanalytischen Bestimmung von Indium und Germanium in Erzen (S. Fukushima, M. Shigemoto, I. Kato und K. Otozai; S. Fukushima, K. Takahashi, S. Terasaka und K. Otozai; Ja. D. Rajchbaum und E. S. Kostjukova) 207
Neue Mikromethoden zur Bestimmung von Siliciumdioxyd, Phosphorpentoxyd, Titandioxyd, Aluminiumoxyd, Manganoxyd, Calcium- und Magnesiumoxyd sowie Natrium- und Kaliumoxyd in Mineralien (J. P. Riley und H. P. Williams; J. P. Riley und H. P. Williams; J. P. Riley; J. P. Riley und H. P. Williams) 208
Photocolorimetrische Siliciumbestimmung in Zirkon (S. V. Elinson und L. I. Pobedina; M. L. Cap) 208
Photometrische Thoriumbestimmung in Zirkon mit dem neuen Reagens Arsenazo III (S. B. Savvin; V. F. Lukjanov, S. B. Savvin und I. V. Nikol'skaja) 209

Seite

Bestimmung von Magnetit, Pyrit und Chalkopyrit nebeneinander in Sulfiderzen (S. Hirano und H. Sasuga) . . . 209
Bestimmung von Aluminium und Eisen in Cr-Klinkern und Cr-Erzen (Y. Endo und H. Takagi) . . . 209
Fluoridbestimmung in Kryolith und in Elektrolyten der Aluminiumherstellung (H. P. Silverman und F. J. Bowen) . . . 210
Alkalimetrische Bestimmung von freier Schwefelsäure in Kupferplattierungsbädern (M. R. Verma, V. M. Bhuchar, S. K. Mathur und S. S. Sharma) 210
Komplexometrische Titration des Gesamtzink- und des Zinkoxydgehaltes von Lithopone (A. Schaller und E. Mihalovics) . . . 210
Photometrische Bestimmung von Eisen in Bodenextrakten mit Catechin (A. N. Smith) . . . 211
Wasseruntersuchung (S. N. Mukherjee, P. K. Bhattacharjee und A. S. Bhattacharjee; S. N. Mukherjee; J. L. Hall; V. T. Kaplin, A. D. Semenov und V. G. Dacko; M. A. Post und W. A. Moore) . . . 295
Elektroanalyse von Kupfer-Zink- und Kupfer-Nickellegierungen (M. Tanaka) 296
Kupferbestimmung in Aluminiumlegierungen (K. I. Filippova und L. P. Ivanova) . . . 296
Uran (L. Champeix, H. Chevillard und J. Ponty; V. T. Athavale, L. M. Mahajan, N. R. Thakoor und M. S. Varde) . . . 297
Bestimmung von Zink, Cadmium, Molybdän und Wismut in Zirkoniummetall hoher Reinheit (A. K. Babko und P. V. Marčenko) . . . 298
Radioanalytische Bestimmung von As, Sb, Ga, Te, Cu und Cd in Selen hoher Reinheit (O. E. Zvjagincev und V. I. Šamaev) . . . 298
Ausfällung von Mangan in Silicatgesteins-Analysen (P. G Jeffery und A. D. Wilson) . . . 300
Bestimmung von zweiwertigem Eisen bei der Mikroanalyse von Silicat- und Carbonatmineralien (J. P. Riley und H. P. Williams; J. P. Riley und H. P. Williams) . . . 300
Analyse von Tonmineralien (R. Guennelon) . . . 301
Anwendung des photoelektrischen Steelometers (M. E. Bricke und E. A. Lavrova) . . . 301
Pulspolarometrische Bestimmung von Blei, Zink, Kupfer, Thallium und Indium in Mineralrohstoffen (B. Ja. Kaplan; B. Ja. Kaplan; B. Ja. Kaplan und E. N. Ulanovsky) . . . 302
Spektrophotometrische Bestimmungsmethode zur Erfassung kleiner Mengen Vanadium in Erzen und Stählen (R. J. Warren, J. F. Hazel und W. M. McNabb) . . . 302
Spektralchemische Niobbestimmung in Gesteinen (N. I. Tarasevič und K. A. Semenenko) . . . 303
Selenbestimmung in Erzen (T. Kitazato und Y. Saeki) . . . 303
Aminosäure-Analysen von Wollkeratin (D. Hildebrand und H. Kersten; S. Moore, D. H. Spackman und W. H. Stein; H. Zahn und K. Traumann; G. Mazingue, G. Decroix und M. van Overbèke; M. Harris und A. L. Smith) . . . 304
Gaschromatographische Untersuchungen der Methylester von Kunstharzsäuren (J. A. Hudy) . . . 304
Harzsäuren (C. A. Genge) . . . 304
Tüpfelteste auf Explosivstoffe (B. B. Coldwell; B. B. Coldwell und S. R. McLean) . . . 305
Bestimmung von Kupferoxinat (K. Motojima und H. Hashitani) . . . 305
Methode zur jodometrischen Kupferbestimmung in Carbonatit (F. v. S. Toerien) . . . 389
Colorimetrische Bestimmung von Eisen in Kalksteinen, Silicaten und feuerfesten Steinen (P. F. Collins, H. Diehl und G. F. Smith) . . . 389
Aufschluß schwerlöslicher Eisenerze (O. Quadrat; O. Quadrat) . . . 390
Anreicherung und Bestimmung von Platin und Palladium in Erzen und Konzentraten (M. E. V. Plummer und F. E. Beamish; M. E. V. Plummer, C. L. Lewis und F. E. Beamish; I. Hoffman, A. D. Westland, C. L. Lewis

Seite

und F. E. Beamish; J. G. Fraser und F. E. Beamish; I. Hoffman und F. E. Beamish; J. E. Currah, W. A. E. McBryde, A. J. Cruikshank und F. E. Beamish) 390
Bestimmung von Kupferspuren in pflanzlichem Material (L. Walewski; G. Middleton und R. E. Stuckey) 391
Anthocyane (V. Jiráček, J. Netušil und R. Ivšinová) 392
Arsenbestimmung in Petroleum-Crack-Katalysatoren und Teeren (D. Liederman, J. E. Bowen und O. I. Milner; V. Vašák und V. Šedivec) 392
Bestimmung des Reinheitsgrades von Tannin (E. O. Turgel; E. O. Turgel) 393
Bestimmung von 5-Acetylamino-1,3,4-thiadiazol-2-sulfochlorid in technischen Zwischenprodukten der organischen Synthese (N. Bellen und M. Szelagowska; F. Drahowzal und D. Klamann) 394
Analyse eines Polymerisates aus Methylisopropenylketon, Butadien und Acrylnitril (G. B. Sterling, J. G. Cobler, D. S. Erley und F. A. Blanchard) 394
Bestimmung der 0,001%-Gehalte der Inhibitoren Phenol und Hydrochinonmethylester in monomeren Acrylaten (R. J. Lacoste, S. H. Venable und J. C. Stone) 394
Direkte Bestimmung von Wasser in Vinyläthern (L. Barnes jr. und M. S. Pawlak) 395
Konduktometrische Bestimmung freier Säuren in Polyesterharzen (V. Valenta) 395
Polyacryl- und Polymetacrylsäureester (E. A. Radell und H. C. Strutz) . . 396
Bestimmung von Aminoalkylalkoxysilanen (H. B. Bradley und D. J. Neal) . 396
Bestimmung des Fungicids Captan (J. Roubert) 396
Laufende Kontrolle des Dichlordifluormethangehaltes (W. A. Affens, E. O. Haenni und R. A. Fulton; O. F. Lubatti) 396

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Identifizierung von Salzen und Bestimmung ihrer Reinheit (E. P. Steimetz) 71
Bestimmung von Arsen und Antimon enthaltenden Pharmazeutica (D. G. Kaiser und J. E. Christian) 71
Bestimmung von Äthanol in pharmazeutischen Zubereitungen und in gewissen Nahrungsmitteln (B. Melichar, J. Horka, E. Nečesaná und D. Malá; B. Melichar und J. Horka) 71
Bestimmung von Carbaminsäureestern (Z. Tóth und I. Krasznai) 72
Bestimmung von n-Chlorphenyl-isopropyl-biguanidin (T. P. Owens und L. S. Malowan) 73
Mikrochemische Reaktionen von Barbitalen mit Kupferacetat und Aminen (H. M. Romijn; J. J. L. Zwikker; G. H. Wagenaar) 73
Trennung und Bestimmung der primären und sekundären Heteroside im roten Fingerhut (J. Lemli) 73
Barbaloin (R. Baumgartner und K. Leupin) 74
Analyse pharmazeutisch wichtiger Salze der Glucon- und Citronensäure (J. Leopold und Z. Valtr; H. Leopold und Z. Valtr) 74
Chemische Bestimmung der Anthracengruppen in Rhabarberwurzel (Rhizoma Rhei) (M. Henneberg-Lańczak; H. Auterhoff; F. Gstirner-Holtzem; F. Gstirner; R. Čumburidze) 74
Colorimetrische Bestimmung von Lidocain mit cis-Aconitinanhydrid (E. G. Feldmann und H. M. Koehler) 75
Photometrische Bestimmung von Arbutin in Drogen und ihren Zubereitungen (K. H. Müller und E. Hackenberg; R. W. Martin) 76
Maßanalytische Arbutinbestimmung in Folia Uvae Ursi (Bärentraubenblätter) (H. Friedrich) 76
Reaktionen von Aminen und Alkaloiden sowie quantitative Bestimmungsmethoden von Yohimbin, Novocain und Papaverin mit o-Phthaldialdehyd als Reagens (H. Wachsmuth, R. Denissen und L. van Koeckhoven; H. Wachsmuth und L. van Koeckhoven) 77

Seite

Identifizierung und Unterscheidung sympathicomimetischer Amine (L. G. Chatten und L. Levi) 78
Fluorimetrische Bestimmung von Adrenalin und Noradrenalin (T. Canbäck und J. G. L. Harthon) 78
Papierelektrophoretische Trennung verschiedener Sulfonamide (R. Ruggieri) 78
Quantitative Bestimmung von Gerbstoffen (H. Kern; W. Lang) 79
Bestimmung der Wirkstoffe der Frangularinde (V. Cucu und E. Tarpo; O. E. Schultz; H. Auterhoff) 79
Bestimmung N-haltiger Arzneimittel (G. Helmstaedter) 80
Bestimmung von Rivanol in reiner Substanz oder in pharmazeutischen Zubereitungen (I. Grecu, V. Handelsmann und I. Bucerzan) 80
Bestimmung von α-Pinen in Terpentinen oder anderen Gemischen (R. L. Kenney, T. C. Singleton und G. S. Fisher) 306
Photometrische Bestimmung von Prednison im Gemisch mit Cortison (B. Kakáč; D. Banes; C. R. Szalkowski, M. G. O'Brien und W. J. Mader) 306
Quantitative Bestimmung des antiallergischen Arzneimittels Antistin M (L. Szarras und H. Tatur) 306
Photometrische Bestimmung einiger stickstoffhaltiger Basen (J. Čelechovský und D. Svobodová) 307
Gehaltsbestimmung der technisch reinen Präparate von β-Picolin, γ-Picolin und 2,6-Lutidin (K. A. Adey) 307
Farbreaktionen mit Nicotin- und Isonicotinhydroxamsäure (J. Minczewski und Z. Skorko-Trybułowa) 308
Polarographische Bestimmung von 6-Azauracil (F. Icha) 308
Alkaloide (R. Hilf, F. F. Castano und G. A. Ligthbourn; L. Rosenthaler und F. Lüdy-Tenger; L. Rosenthaler und F. Lüdy-Tenger; J. Majer, M. Šaršunová und J. Tölgyessy; M. Rink und R. Lux; A. J. Shingler und J. K. Carlton; W. Kamp; E. Schulek, J. Kovács und P. Rózsa; B. B. Brodie und J. Axelrod; H. J. van der Pol und R. F. Rekker; J. W. De Bruyn und J. G. van Hall; A. Häussler; S. P. Dijkstra; E. Sjöström und A. Randell; R. C. D'Alessio-de-Carnevale-Bonino; R. Voigt) 308
Gehaltsbestimmung von Succinylcholinchloridlösungen (R. Okken und F. H. de Haas; D. Vincent, G. Segonzac und M. C. Vincent; S. Hestrin) . . 397
Verbesserung des Nachweises von Meprobamaten auf Papierchromatogrammen (J. L. Emmerson und T. S. Miya) 397
Trennung von Adrenalin und Novocain (S. Bruno und E. Arbore) 397
Papierchromatographische Bestimmung der im Saccharin enthaltenen Verunreinigungen o- und p-Sulfamidobenzoesäure, o- und p-Toluolsulfamid (J. Franc) 398
Alkaloide (J.-A. Gautier, J. Renault und J. Rabiant; H. Flaschka u. Mitarb.; Y. Ichimura; E. Pawelczyk, J. Pawlaczyk, A. Smoczkiewiczowa und F. Adamanis) 398
Antibiotica (A. A. Forist) 399

4. Analyse von biologischem Material

Überlegenheit von Alkohol über wäßrige Fixierung beim histochemischen Nachweis von Calcium (S. Renaud) 211
Zwei Varianten zur Bestimmung von Thallium in biologischem Material (A. Dyfverman) 211
Mikrobestimmung von Spuren Blei im Blut und anderen biologischen Flüssigkeiten (W. Haerdi und D. Monnier) 212
Photometrische Phosphorbestimmung in Serum (W. Boguth und V. Horn) . 213
Bestimmung von Chlor, Brom und Jod in biologischem Material durch Aktivierungsanalyse (H. J. M. Bowen) 213
Routinemikrobestimmungen von Eisen in Hämoglobin (J. Fischl) 214
Papierchromatographische Analyse langkettiger Fettsäuren des menschlichen Serums (W. H. Hauss und G. Krickau; H. P. Kaufmann und W.

Seite

Nitsch; H. P. Kaufmann und A. Karabatur; H. P. Kaufmann und D. K. Chowdhury; H. P. Kaufmann und H. Schnurbusch; H. P. Kaufmann und E. Mohr) 214
Analyse der Serumphosphatide durch Chromatographie und Infrarotspektrophotometrie (G. J. Nelson und N. K. Freeman; W. M. Sperry und F. C. Brand) 215
Aminosäuren (T. Borkowski und I. Madecka-Borkowska; P. Masłowski; P. B. Hamilton und R. A. Anderson; S. Moore und W. H. Stein; J. Wynn, I. Fabrikant und W. P. Deiss) 215
Konduktometrische Bestimmung von Mercaptogruppen im Ovalbumin mit Cyanoferrat(III) (J. M. Katyal und G. Gorin; H. G. Waddill und G. Gorin) 217
Chromatographie von Proteinen und Insulin an Celite-Ionenaustauschern (N. K. Boardman; N. K. Boardman) 218
Spektrophotometrische Bestimmung von Proteinen (M. P. Tombs, F. Souter und N. F. Maclagan) 218
Bestimmung von Eiweiß im Serum (H. P. Rieder; H. P. Rieder; M. Eggstein und F. H. Kreutz) 219
Quantitative Bestimmung von Plasmaproteinen (F. Albert-Recht) 219
Bestimmung des Disulfidgehaltes von intakten Proteinen (S. J. Leach) . . . 220
Bestimmung von Haptoglobin im Serum (F. A. Hommes; F. Sanger und H. Tuppy) 220
Trennung und Bestimmung der Zucker in Glykoproteiden (R. Bourrillon und J. Michon) 221
Enzymatische Bestimmung der Oxalessigsäure im Blut (W. Keller und L. Denz) 221
Bestimmung von Inulin in Blut und Harn (V. E. Levine und W. W. Becker). 221
Bestimmung von Chitin (J. Popowicz) 222
Papierchromatographie einiger Gewebsamine (G. B. West) 223
Extraktmöglichkeiten von Aminophenolen und Aminobenzoesäuren (S. L. Tompsett) 223
Hohe Auflösung der Infrarotspektren von Steroiden (A. M. Smith und C. R. Eddy) 223
Papierelektrophoretische Trennung synthetischer Steroidester (O. J. Schmid, A. Oriol-Bosch und K. D. Voigt) 223
Vergleichende Bestimmung der Lipidhydroxyde und verschiedener Steroide im Harn (S. H. Weinmann und M. F. Jayle) 224
Modifizierung der Theorell-Methode zur Bestimmung des Gesamtcholesterins im Serum (H. Theorell und G. Widström; K. Cramér und B. Isaksson; W. M. Sperry und M. Webb) 224
Bestimmung des Cholesterins im Blut als Digitoninverbindung (M. Herbain; W. M. Sperry und M. Webb; M. Pesez) 224
Säulenchromatographische Trennung einiger Δ^4-3-Ketosteroide (T. Seki; T. Seki) 224
Spektralphotometrische Bestimmung von Cholsäure in Desoxycholsäure (R. Willemart und J. Ferdet) 225
Einfluß zugesetzten menschlichen Albumins bei der Bestimmung der Ketosteroide im Urin Schwangerer (H. Simmer und N. Scariano; W. Zimmermann) 225
Colorimetrische Bestimmungsmethode für 3-Ketosteroide mit 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol (E. P. Schulz und J. D. Neuss; J. Bartos) 225
Trennung einiger Gallensäuren durch Glaspapierchromatographie (J. G. Hamilton und J. W. Dieckert; J. W. Dieckert und N. J. Morris; J. W. Dieckert, N. J. Morris und A. F. Mason; J. W. Dieckert, W. B. Carney, R. L. Ory und N. J. Morris) 226
Bestimmung von Cholsäure und Chenodesoxycholsäure nebeneinander im Menschenplasma (R. H. P. Reid und G. S. Boyd; J. T. Matschiner, T. A. Mahowald, W. H. Elliott, E. A. Doisy jr., S. L. Hsia und E. A. Doisy) 226

Seite

Papierchromatographische Bestimmung von Gallensäuren im Gallen- und Duodenum-Inhalt (J. Sjövall; J. Sjövall) 226
Trennung von Thyroidhormonen und verwandten Verbindungen aus Serum und Geweben (V. A. Galton und R. Pitt-Rivers) 227
Papierchromatographische Trennung einiger Corticosteroide (J. Tuzson) . . . 228
Mikroskopische Identitätsprüfung und Polymorphie der Sexualhormone (M. Brandstätter-Kuhnert und A. Kofler; L. und A. Kofler) 228
Vergleichende Untersuchungen von Methoden zur Corticoidbestimmung im Harn (R. Raftopoulo, Hj. Staudinger, L. Weissbecker und V. Bauer; Hj. Staudinger und V. Bauer; C. Chen, J. Wheeler und H. E. Tewell jr.; W. Teller und W. Staib; W. J. Reddy, D. Jenkins und G. W. Thorn; J. K. Norymberski, R. D. Stubbs und H. E. West). 228
Nephelometrischer Nachweis von Lipiden in Eluaten bei der Säulenchromatographie (A. C. Arcus) 229
Analyse von Lipiden mit Hilfe der Radioreagens-Methode (H. K. Mangold) . 229
Trennung und Bestimmung von Vitamin B_1, B_{12} und Adenosin-5-monophosphorsäure in Gemischen (C. S. Tauro und G. F. Di Paco) 229
Bestimmung von L-Ascorbinsäure in biologischem Material (J. Gvozdjak, T. R. Niederland und M. Dornetzhuberová; J. H. Roe und C. A. Kuether; R. R. Schaffert und G. R. Kingsley) 230
Spektrofluorometrische Bestimmung der Tocopherole im Plasma (D. E. Duggan) 231
Elektrophorese von Hämoglobin (J. Reynaud; J. Reynaud; J. Reynaud) . . 231
Spektrophotometrische Bestimmung von Kohlenoxydhämoglobin im Blut (V. V. Popov) 232
Halbquantitative Koproporphyrinbestimmung im Harn (Ja. B. Reznik und G. M. Fedorov; G. M. Fedorov) 232
Orientierende Bestimmung des Bilirubingehaltes von Blut (I. P. Zinoveva) . . 233
Bestimmung von Kynurenin, o- und p-Aminobenzoesäure, 3-Hydroxyanthranilsäure und o-Aminophenol im Harn (S. L. Tompsett; M. Špaček; A. C. Bratton und E. K. Marschall jr.; S. L. Tompsett) 233
Identifizierung von 5-Hydroxytryptamin in Mollusken (J. H. Welsh und M. Moorhead; J. H. Welsh; R. L. Bowman, P. A. Caulfield und S. Udenfriend; S. Udenfriend u. Mitarb.; D. F. Bodanski u. Mitarb.). 234
Spektrophotometrische Bestimmung von Meperidin und Nor-Meperidin in biologischem Material (L. Kazyak) 234
Nachweis von Chinolinderivaten im Urin normaler Kaninchen und Schweine (J. K. Roy und J. M. Price; J. M. Price; G. E. Lindenblad, M. Kaihara und J. M. Price; M. Mason und C. P. Berg; C. E. Dalgliesh). . . 235
Spektrophotometrische Bestimmung von Harnsäure im Serum und Urin mit Hilfe von Uricase (S. K. Wadman; E. Praetorius) 236
Isolierung, Nachweis und Bestimmung markierter Gewebsnucleotide (K. K. Tsuboi und T. D. Price) 236
Isolierung und Bestimmung der Zuckerkomponente von Pyrimidinnucleosiden und -nucleotiden nach der Reduktion (L. Haavaldsen, S. Laland, J. McKinley McKee und E. Roth; A. H. Brown; K. Burton) 236
Chromatographische Trennung der Gesamtcerebroside und Sulfatide aus Rattengehirnen an Aluminiumoxyd (C. Long und D. A. Staples). . . . 237
Papierchromatographische Analyse von Plasmalogenen (M. H. Hack und V. J. Ferrans; G. V. Marinetti und E. Stotz). 237
Spektrophotometrische Bestimmung von 3-o-Tolyloxy-1,2-propandiol und seines Stoffwechselproduktes in Plasma und Harn (A. R. Maass, P. L. Carey und A. E. Heming; P. Stross und R. E. Stuckey). 237
Bestimmung von Sialinsäuren mit Thiobarbitursäure (L. Warren; V. S. Waravdekar und L. D. Saslaw; A. Weissbach und J. Hurwitz) . . . 238
Bestimmung von Meprobamat im Harn (G. H. Ellis und C. A. Hetzel; S. S. Walkenstein, C. N. Knebel, J. A. MacMullen und J. Seifter) . . . 238
Photometrische Mikromethode zur Bestimmung von Cholinesterase (D. E. McOsker und L. J. Daniel; R. R. Grunert und P. H. Phillips) . . . 239

Seite

Schneller und empfindlicher spektralphotometrischer Nachweis von Chymotrypsin (Ch. J. Martin, J. Golubow, A. E. Axelrod und A. R. Frazier; R. E. Parks und G. W. E. Plaut) 239
Einfache colorimetrische Bestimmung von Serumpseudocholinesterase (R. L. Smith, H. Loewenthal, H. Lehmann und E. Ryan; E. J. King) 240
Mikrobestimmung von Glutaminsäure-Oxalessigsäuretransaminase im Blutserum (F. Hermann, M. H. Brookes und C. A. Storvick; A. Karmen; D. Steinberg, D. Baldwin und B. H. Ostrow) 240
Komplexometrische Bestimmung des Natriums im Blutserum (M. Dugandžić, H. Flaschka und A. Holasek) 314
Diffusion von Natrium und Kalium beim Menschen und ihre Bestimmung unter Anwendung von ^{24}Na und ^{42}K nach chromatographischer Trennung (C. Sautier) 315
Bestimmung des ionisierten Magnesiums im Plasma (P. Baum, R. Czok und H. Nieth; P. Baum und R. Czok; P. Baum und R. Czok; G. Siebert, J. Dubuc, R. C. Warner und G. W. E. Plaut; O. Warburg) 315
Photoelektrische Ultramikrobestimmung von Calcium und Magnesium in Serum, Cerebrospinalflüssigkeit und Urin (L. R. Gjessing) 316
Selen-Mikrobestimmung in biologischem Material (R. Handley und C. M. Johnson; K. L. Cheng; C. W. Bonhorst und J. J. Mattice; K. L. Cheng) 316
Bestimmung von Chromspuren in Humanplasma und roten Blutkörperchen (D. O. Miller und J. H. Yoe; R. Monacelli, H. Tanaka und J. H. Yoe) 316
Bestimmung von Ketokörpern in Blut (O. Hansen; L. A. Greenberg und D. Lester). Mit 1 Textabbildung 317
Photometrische Bestimmung der veresterten Fettsäuren im Blutserum (H. Weller) 318
Analyse von Fettstoffen aus Menschenarterien und anderen Geweben (C. J. F. Böttcher, F. P. Woodford, E. Boelsma-van Houte und C. M. van Gent) 319
Aminosäuren (A. E. Bender, J. A. Palgrave und B. H. Doell; S. Moore und W. H. Stein) 320
Bestimmung von Mucopolysacchariden (N. Blumenkrantz) 320
Bestimmung von Sulfonamiden in Blut und Harn (I. Éllö; E. Zöllner und G. Vastagh) 320
Flammenphotometrische Kalium-, Natrium- und Calciumbestimmung in eiweißreichen Flüssigkeiten (W. Diemair und C. Gundermann) 399
Bestimmung von SH-Gruppen in Hauthomogenaten (A. Montagnani, P. Santoianni und F. di Ieso; I. M. Kolthoff, W. Stricks und L. Morren) 400
Quantitative Auswertung von bei der Elektrophorese von Blutserum erhaltenen Proteinogrammen (J. Kowalczyk) 400
Namen- und Sachverzeichnis 465

Institut für Hygiene, Timişoara, Rumänien

Acidimetrische Mikrobestimmung von Natrium nach Fällung als Natriumzinkuranylacetat

Von
D. Ceauşescu

(Eingegangen am 14. März 1960)

Die bisher vorgeschlagenen colorimetrischen und maßanalytischen Methoden zur Bestimmung des Natriums nach Fällung als Natriumzinkuranylacetat gründen sich auf die Bestimmung des UO_2^{2+}- oder Zn^{2+}-Kations im Niederschlag[5,6].

Die Möglichkeit der bequemen Bestimmung des Acetatanions in der Verbindung $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 6-9H_2O$ bietet ein besonderes Interesse wegen des sehr günstigen Mengenverhältnisses 9:1 zwischen dem Acetatanion und dem Natriumkation (das Verhältnis $UO_2^{2+}:Na^+$ beträgt 6:1, das Verhältnis $Zn^{2+}:Na^+$ ist 2:1). Die Titration der Summe $Zn^{2+} + UO_2^{2+}$ mit Alkalilauge würde auch ein recht günstiges Mengenverhältnis ($NaOH:Na^+ = 8:1$) ergeben[4,11], der Verlauf der Reaktion mit Lauge hängt aber von den Arbeitsbedingungen ab und die Stöchiometrie entspricht nicht genau dem Verhältnis 8:1; der Faktor des Titrationsreagenses muß daher empirisch festgestellt werden[8].

In der vorliegenden Arbeit haben wir die Möglichkeit der acidimetrischen Bestimmung der Essigsäure nach Durchfließen der Lösung des $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9$-Niederschlages durch einen Ionenaustauscher in der H-Form studiert.

Daß Na^+- und Zn^{2+}-Kationen quantitativ ausgetauscht werden, haben schon die ersten Arbeiten über den Ionenaustausch ergeben[10]. Djurfeldt, Hansen u. Samuelson[3] stellten die quantitative Austauschreaktion für verschiedene Acetate fest. Relativ neu ist die Feststellung von Day u. Mitarb.[2] über die quantitative Austauschreaktion des UO_2^{2+}-Kations.

Für unsere Versuche fällten wir aus einer NaCl-Lösung von bekanntem Gehalt das Natrium als Natriumzinkuranylacetat, lösten den abfiltrierten und gewaschenen Niederschlag in Wasser (Löslichkeit 5,8 g/100 ml[6]) und gaben die Lösung auf eine Austauschersäule (12 mm ⌀) auf, die 10 ml Wofatit F in der H-Form enthielt. Bei einer Durchlaufgeschwindigkeit von 1 Tropfen/sec für die zu analysierende Lösung (2—10 ml) und die ersten 5—10 ml Waschwasser sowie einer Geschwindigkeit von 2 Tropfen/sec für den Rest des Waschwassers (20—75 ml) erwies sich der Ionenaustausch als quantitativ.

Die Titration der Essigsäure im Durchlauf erfolgte mit carbonatfreier 0,02 n oder 0,1 n Natronlauge und Phenolphthalein als Indicator. Bei dieser Titration stört bekanntlich der Kohlensäuregehalt der Luft erheblich, besonders wenn im Mikromaß gearbeitet wird. Titriert man bis zur bleibenden Rotfärbung der Lösung, so fallen die Resultate bedeutend zu hoch aus, auch das Wiederansäuern mit einer gemessenen Menge titrierter Säure, Aufkochen zur Vertreibung von CO_2 und Rücktitration mit der Lauge führt bei Mikrobestimmungen zu fehlerhaften Resultaten[9]. Brauchbare Ergebnisse werden erzielt, wenn man mit Lauge bis zum *ersten* Erscheinen der Rosafärbung in der gesamten Flüssigkeit titriert[1]. Für genaue Bestimmungen ziehen wir die Titration im CO_2-freien Luftraum vor. Wir leiten die Luft durch eine mit konz. Alkalilauge beschickte Gaswaschflasche und dann durch die zu titrierende Lösung; die zunächst geringe Strömungsgeschwindigkeit wird in der Nähe des Äquivalenzpunktes erhöht. An Stelle der Natronlauge kann auch $Ba(OH)_2$-Lösung als Maßflüssigkeit dienen[7].

Tabelle

Angewandt	Gefunden mg Na^+					
mg Na^+	komplexometrisch			acidimetrisch		
2,300	2,33	2,27		2,31	2,28	
0,920				0,923	0,912	
0,690	0,700			0,680		
0,460				0,455	0,450	
0,230	0,234	0,236	0,228	0,230	0,234	0,230
				0,230	0,235	0,227
0,115				0,112		

In der obigen Tabelle sind die Ergebnisse einiger Versuche zusammengestellt. Sie sind mit einer Lösung ausgeführt, die 5,846 mg NaCl (2,300 mg Na^+) oder Bruchteile davon enthielt. Nach Auflösung des Tripelsalzes (Natriumzinkuranylacetat) in Wasser füllte man auf ein bestimmtes Volumen auf, titrierte einen aliquoten Teil komplexometrisch nach Flaschka[5] und führte den Rest über den Ionenaustauscher zur acidimetrischen Titration im Durchlauf.

Wie man aus der Tabelle entnimmt, beträgt die Analysengenauigkeit sowohl bei den acidimetrischen als auch bei den komplexometrischen Bestimmungen 1—2%. Diese Genauigkeit ist ausreichend.

Arbeitsvorschrift. Die zu untersuchende Lösung soll etwa 0,1—1 mg Na^+-Ion enthalten. Man bringt die Lösung in ein Zentrifugierrohr und fällt nach einer üblichen Vorschrift als Natriumzinkuranylacetat (wir benutzten zur Fällung ein essigsäurereiches Reagens[4,11]). Zum Waschen des abzentrifugierten Niederschlages dient mit Natriumzinkuranylacetat gesättigtes Aceton oder Alkohol. Nach 4- bis 5maligem Waschen mit dieser Flüssigkeit behandelt man noch 2—3mal mit Äther. Man vertreibt den Äther, löst den Niederschlag in Wasser, bringt die Lösung auf die Austauschersäule und verfährt weiter wie oben angegeben. 1 ml zur Titration verbrauchter 0,02 NaOH Lösung entspricht 0,05111 mg Na^+ in der Probe.

Zur Faktoreinstellung der Lauge dient Oxalsäure oder titrierte Salzsäure. Man soll die Säure mit der Lauge, nicht umgekehrt, titrieren.

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß Natrium bestimmt werden kann, indem man es als Natriumzinkuranylacetat fällt, die wäßrige Lösung des Niederschlages auf einen Kationenaustauscher in der H-Form aufgibt und die entstandene Essigsäure im Durchlauf mit Lauge titriert. Das Verfahren gestattet, noch Natriummengen von 0,1—0,2 mg Na mit vollkommen ausreichender Genauigkeit zu bestimmen. Es kann deshalb bei klinischen Untersuchungen Anwendung finden.

Literatur

[1] BENEDETTI-PICHLER, A. A.: Essentials of Quantitative Analysis, New York 1956, S. 249. — [2] DAY, jr., H. O., J. S. GILL, E. V. JONES u. W. L. MARSHALL: Analyt. Chemistry **26**, 611 (1954); vgl. diese Z. **146**, 371 (1955). — [3] DJURFELDT, R., J. HANSEN u. O. SAMUELSON: Svensk kem. Tidskr. **59**, 14 (1947); vgl. Chem, Abstr. **41**, 3009 (1947). — [4] DOBBINS, J. T., u. R. M. BYRD: J. Amer. chem. Soc. **53**, 3288 (1931); vgl. diese Z. **90**, 303 (1932). — [5] FLASCHKA, H.: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **39**, 391 (1952); **40**, 21 (1953); vgl. diese Z. **140**, 370 (1953); **143**, 203 (1954). — [6] FRESENIUS, R., u. G. JANDER: Handbuch der Analytischen Chemie, Berlin, 1940, Band Ia S. 25—68. — [7] HOUBEN-WEYL: Methoden der Organischen Chemie, 4. Aufl., herausgeg. von E. MÜLLER, Verlag Thieme, Stuttgart 1953, Bd. II, S. 497. — [8] NORWITZ, G.: Analyt. Chemistry **31**, 574 (1959); vgl. diese Z. **173**, 191 (1960). — [9] PREGL, F.: Die Quantitative Organische Mikroanalyse, Berlin 1935, S. 188—199. — [10] SAMUELSON, O.: Ion Exchangers in Analytical Chemistry, New-York, 1957. — [11] WEINBACH, A. P.: J. biol. Chemistry **110**, 95 (1935); vgl. diese Z. **108**, 414 (1937).

D. CEAUȘESCU, Kandidat der Chemischen Wissenschaften,
Timișoara, Strasse 30 Decembrie Nr. 8 (Rumänien)

Farbwerke Hoechst AG vorm. Meister Lucius & Brüning, Frankfurt/Main-Hoechst

Gaschromatographische Bestimmung von Formaldehyd

Von
HANS KELKER

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 22. März 1960)

Formaldehyd gehört zu den wenigen leicht flüchtigen Substanzen, deren gaschromatographische Bestimmung relativ schwierig ist. Er liegt meist in wäßriger oder alkoholischer Lösung vor, oft im Gemisch mit anderen sauerstoffhaltigen Substanzen (höheren Aldehyden, Alkoholen, Acetalen, Estern, Ketonen). Die folgende Arbeitsweise ermöglicht die Bestimmung von Formaldehyd neben den am häufigsten vorkommenden Begleitstoffen.

Nach den bisherigen Erfahrungen kann Formaldehyd erst bei Arbeitstemperaturen oberhalb von 100°C mit genügend scharfem Konzentrationsprofil eluiert werden. Dies gilt auch für andere stationäre Phasen, die wir probeweise verwendet haben. Bei zu niedrigen Arbeitstemperaturen sind die Elutionszonen stark unsymmetrisch, verschmiert und schlecht reproduzierbar. Abb. 1 zeigt 2 für zu niedrige Arbeitstemperaturen typische Chromatogramme an „Citroflex" A 4 bzw. A 8 („Citroflex" A 4 hat ähnliche Eigenschaften wie A 8, ist jedoch bei Temperaturen über 120°C merklich flüchtig und wird deshalb hier nicht eingesetzt). Für die Abtrennung des

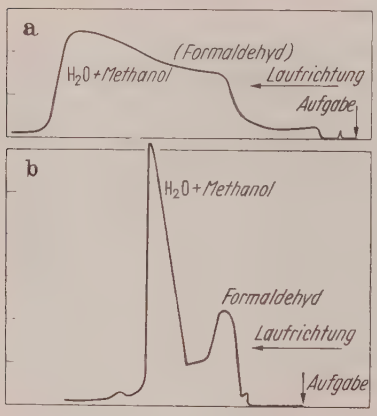


Abb. 1

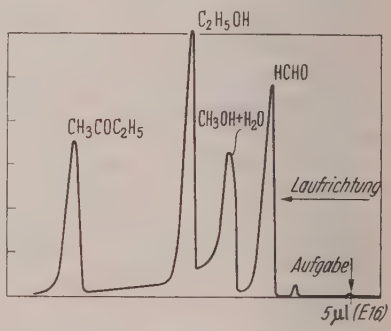


Abb. 2

Abb. 1a u. b. Gaschromatogramm einer Mischung aus Wasser, Methanol und Formaldehyd. a stat. Phase: Citroflex A 4; Arbeitstemp.: 69° C; b stat. Phase: Citroflex A 8; Arbeitstemp.: 85° C

Abb. 2. Gaschromatogramm einer Mischung aus 18,7% Formaldehyd, 33,5% Wasser + Methanol, 4,32% Äthanol und 23,5% Butanon-(2). Stationäre Phase: Citroflex A 8; Arbeitstemp.: 122° C

Formaldehyds erwies sich eine Arbeitstemperatur von etwa 120°C als günstig. Verluste an stationärer Phase traten bei Verwendung von „Citroflex" A 8 auch bei mehrwöchigem Dauerbetrieb nicht in nennenswertem Umfange ein, die absoluten Retentionszeiten blieben konstant. Abb. 2 zeigt das Gaschromatogramm einer Mischung aus 52,2% Formalinlösung (mit 18,7% HCHO und einigen Prozenten Methanol), 24,3% Äthanol und 23,5% Butanon (innerer Standard, siehe weiter unten). Dieses Chromatogramm wurde unter den folgenden Arbeitsbedingungen erhalten, die wir für qualitative und quantitative Analysen empfehlen.

Arbeitsbedingungen

Als stationäre Phase verwenden wir „Citroflex" A 8 (Fa. Boehringer Sohn, Ingelheim), das sich auch für die gaschromatographische Analyse zahlreicher anderer Substanzen eignet. Es ist thermisch stabil und ist eine chemisch gut definierte, leicht zugängliche Substanz (O-Acetyl-tri-äthylhexylcitronensäureester).

Gerät: „Fraktometer 116", ausgerüstet mit Thermistor-Wärmeleitfähigkeitszellen (Bodenseewerk Perkin-Elmer & Co., Überlingen).

Säule: Kupferrohr (Länge 4,90 m, Innendurchmesser 4,0 mm), das 23,3 g beladenes Trägermaterial enthält. Die Trennsäule wurde selbst hergestellt.

Träger und stationäre Phase: „Citroflex" A 8 auf „Embacel"[1]. Der Träger ist mit 30 Gew.-%, d. h. mit 7,0 g „Citroflex" beladen.

Spülgas: Wasserstoff.

Druck vor der Säule: 1,0 atü.

Volumengeschwindigkeit des Trägergases: 42,9 ml/min, bei 755 Torr und 24° C in einem Seifenblasenströmungsmesser gemessen (Wert unkorrigiert).

Mittlere Säulentemperatur[2]: 122° C, mit Fe-Konstantan-Thermoelement in der Mitte des Thermostatenraumes gemessen.

Schreiber: Siemens bzw. Hartmann & Braun Kompensationsschreiber, Meßbereich 5 mV, Vorschub 1200 mm/Std.

Detektorspannung: 6 mV; Empfindlichkeitsschaltung wahlweise nach Bedarf.

Unter diesen Bedingungen betrug das spezifische Retentionsvolumen[3] für Benzol:

$$V_{g\,(\text{Benzol})} = 48\ [\text{ml/g}]\ (122°\text{C}).$$

Es wurden auch bei 85° C eine Reihe von Retentionsvolumina gemessen. Das spezifische Retentionsvolumen für Benzol betrug in diesem Fall:

$$V_{g\,(\text{Benzol})} = 109\ [\text{ml/g}]\ (85°\text{C}).$$

Die V_g-Werte wurden unter Berücksichtigung der erforderlichen Temperatur- und Druckkorrekturen ermittelt[3]. Die in Tab. 1 aufgeführten relativen Retentionsvolumina

$$V^o_{ik} = V_{g\,(i)}/V_{g\,(k)}$$

geben einen Überblick über die Selektivität der stationären Phase. Für Substanzen, deren relative Retentionsvolumina (V^o_{ik}) bekannt sind (Tab. 1), können die spezifischen Retentionsvolumina gemäß

$$V_{g\,(i)} = V^o_{ik} \cdot V_{g\,(\text{Benzol})}$$

erhalten werden.

Da die Arbeitstemperatur bei dem verwendeten Gerät eine schlecht definierte Größe ist (siehe oben), wird auf eine Darstellung der Temperaturabhängigkeit der V_g-Werte sowie auf die Berechnung von Grenz-Aktivitätskoeffizienten und von Wärmetönungen verzichtet.

---

[1] „Embacel" ist gereinigte Kieselgur der Fa. May & Baker Ltd., Dagenham.

[2] Das vertikale Temperaturgefälle betrug im Säulenraum 8° C/Gesamthöhe bei einer „mittleren" Temperatur von 122° C. Es macht sich bei hohen Temperaturen naturgemäß stärker bemerkbar als bei niedrigen und ist konstruktiv bedingt. Für Routineanalysen ist dies kein Hindernis, da die zeitliche Konstanz der Temperatur gut ist.

[3] Definition des spezifischen Retentionsvolumens: $V_g = V^o_R/m$. m ist die Menge an stationärer Phase in Gramm; $V^o_R = (V_R - V_L) \cdot \frac{3\,[(P_a/)B^2-1] \cdot T_S \cdot (B-p_o)}{2\,[(P_a/B)^3-1] \cdot T_o \cdot B}$.
Es bedeuten hierin: P_a Druck vor der Säule; B Druck hinter der Säule (Barometerstand); T_S Säulentemperatur (°K); T_o Temperatur im Strömungsmesser; p_o H_2O-Druck der Seifenlösung bei T_o; V_R Gemessenes, unkorrigiertes Retentionsvolumen für Benzol; V_L „Retentionsvolumen" für Luft.

Tabelle 1. *Relative Retentionsvolumina (Bezugssubstanz Benzol) Stationäre Phase „Citroflex" A 8*

	V^{o}_{rk} (85° C)	V^{o}_{rk} (122° C)
Benzol	≡ 1,00	≡ 1,00
i-Pentan	0,13	0,17
n-Pentan	0,15	0,20
n-Hexan	0,35	0,37
n-Heptan	0,79	0,77
n-Octan	1,74 ($f<f°$)*	1,53
Cyclohexan	0,66	0,69
Toluol	2,38 ($f<f°$)*	2,03
Methanol	0,16	0,18
Äthanol	0,29	0,30
i-Propanol	0,39	0,38
n-Propanol	0,69	0,65
i-Butanol	1,20	1,07
n-Butanol	1,60 ($f<f°$)*	1,37
Diäthyläther	0,19	0,22
Diisopropyläther	0,39	0,42
Aceton	0,28	0,33
Butanon-2	0,63	0,65
Methylisopropylketon	1,01	0,97
Pentanon-3	1,34 ($f<f°$)*	1,23
Formaldehyd	—	0,08
Acetaldehyd	0,11	0,15
Propionaldehyd	0,27	0,32
i-Butyraldehyd	0,42	0,48
n-Butyraldehyd	0,58	0,59
Monochloracetataldehyd	0,85	0,85
Formaldehyd-dimethylacetal	0,25	0,29
Acetaldehyd-dimethylacetal	0,46	0,48
Formaldehyd-diäthylacetal	0,86	0,83
Propionaldehyd-dimethylacetal	0,94	0,90
Acetaldehyd-diäthylacetal	1,25	1,14
n-Butyraldehyd-dimethylacetal	2,03	1,71
Methylenchlorid	0,42	0,48
Tetrachlorkohlenstoff	0,85	0,86
Chloroform	0,94	0,87
Trichloräthylen	1,36	1,33
1,2-Dichloräthan	1,20	1,16
Methylformiat	0,13	0,18
Äthylformiat	0,31	0,37
Methylacetat	0,31	0,34
Äthylacetat	0,59	0,59
i-Propylacetat	0,82	0,78
i-Butylacetat	2,08 ($f<f°$)*	1,77

* $f<f°$ bedeutet „negative Abweichung" vom Raoult-Henryschen Gesetz.

Die qualitative Analyse wird durch Vergleich der relativen Retentionsvolumina mit den in Tab. 1 enthaltenen Werten durchgeführt. In Zweifelsfällen wird die unbekannte Komponente isoliert und durch

IR-Spektrum bzw. Mikroelementaranalyse identifiziert. Die quantitative Bestimmung des Formaldehyds wird im folgenden beschrieben. Andere Komponenten können in analoger Weise bestimmt werden.

Die Bestimmung des Formaldehyds

Es werden etwa 5—20 μl der zu untersuchenden Flüssigkeit angewendet. Empfindlichkeit und Papiervorschub werden so gewählt, daß Elutionszonen von ausreichender Größe (d. h. mindestens 6 cm²) erhalten werden. Zur quantitativen Auswertung der Diagramme wird die Methode des inneren Standards angewendet, wobei die „spezifischen Flächenverhältnisse" berücksichtigt werden.

Eine im Gemisch ursprünglich nicht vorhandene Substanz, deren Elutionszone sich mit keiner der vorhandenen Zonen überlagern darf, wird in genau bekannter Konzentration (Gew.-%) zur Probe hinzugewogen. Die Konzentration soll etwa der zu erwartenden Formaldehydkonzentration entsprechen. In den meisten Fällen ist Butanon-2 eine geeignete Standardkomponente.

Wie Versuche mit Testgemischen zeigten, ist unter den angegebenen Bedingungen das durch Gl. (1) definierte „spezifische Flächenverhältnis" k_{io} eine von der Aufgabemenge und vom Konzentrationsverhältnis weitgehend unabhängige Größe:

$$k_{io} \equiv \frac{F_i/m_i}{F_o/m_o} = \frac{F_i \cdot P_o}{F_o \cdot P_i} \,. \tag{1}$$

Es bedeuten: F_i bzw. F_o die (planimetrierten) Flächen der Komponente „i" (z. B. Formaldehyd) bzw. der Standardsubstanz „o" (z. B. Butanon-2); m_i und m_o sind deren Mengen in Gramm. An Stelle m_i, m_o können, wie man unmittelbar erkennt, die leichter zugänglichen und von der angewendeten Menge unabhängigen *Gew.-Prozente* P_i, P_o stehen. Der Wert für k_{io} wird mit Testgemischen ermittelt, die auch dritte Komponenten enthalten können.

Tab. 2 zeigt einige bei verschiedenen Konzentrationsverhältnissen erhaltenen Werte für k_{io}. Der Formaldehyd wurde 1. in ungefähr 50%iger methanolischer Lösung und 2. in wäßriger Lösung (Formalin) angewendet. Der Gehalt an HCHO wurde durch Oximierung bestimmt.

Die Werte der Tab. 2 lassen erkennen, daß für Elutionszonen, deren Flächen größer als etwa 6 cm² sind, bei denen der Planimetrierfehler also nicht mehr stark ins Gewicht fällt, eine ausreichende Konstanz bzw. Konzentrations-Unabhängigkeit des k_{io}-Wertes besteht. Löst man Gl. (1) nach P_i auf und berücksichtigt man noch die eingewogenen P_o Prozent inneren Standard, so erhält man

$$P_i = \frac{F_i \cdot P_o \cdot 100}{F_o \cdot k_{io} \cdot (100 - P_o)} \,. \tag{2}$$

Diese Formel wird zur Berechnung des Formaldehydgehaltes benutzt. F_i ist jetzt die mit der Analysensubstanz erhaltene Zonenfläche des Formaldehyds in Quadratzentimeter. F_o bedeutet die Fläche [cm²], die von den hinzugewogenen P_o Prozent Standard herrührt. k_{io} ist gemäß (1) definiert und mit der Testmischung bestimmt worden.

Da in technischen Gemischen, in denen Formaldehyd zu bestimmen ist, neben den häufig vorkommenden Komponenten H_2O, CH_3OH und

C_2H_5OH bisweilen noch andere Verbindungen enthalten sein können, sind in Tab. 1 einige Retentionsvolumina weiterer Stoffe zusammengestellt worden. Wasser und Methanol überlagern sich, stören aber die Bestimmung von Formaldehyd nicht. Äthanol, Essigsäure-methylester und -äthylester, Ameisensäure-methylester und -äthylester, Acetale des Formaldehyds und des Acetaldehyds haben ebenfalls keinen Einfluß

Tabelle 2. *Bestimmung des spezifischen Flächenverhältnisses* k_{io}

Angewendete Menge μl	Empfindlichkeitsstufe	Prozent Formaldehyd	Prozent Butanon	Formaldehyd [cm²]	$F_{Butanon}$ [cm²]	k_{io}
Methanolische Formaldehydlösung/Butanon-2						
ca. 7	16	25,3	49,8	16,0	21,8	1,44
ca. 7	16	25,3	49,8	11,7	16,4	1,40
ca. 5	16	38,4	23,7	15,5	6,7	1,43
ca. 5	16	38,4	23,7	14,8	6,4	1,43
Formalinlösung/Butanon-2						
ca. 5	32/16	55,6	20,2	25,0	6,4	1,42
ca. 10	32/16	55,6	20,2	40,6	9,8	1,50
ca. 5	16	10,0	71,3	7,3	37,4	1,39
ca. 5	16	10,0	71,3	11,0	54,8	1,43
ca. 5	32	22,3	37,7	8,6	10,2	1,42
ca. 2	16	22,3	37,7	9,6	12,1	1,34

auf die Bestimmung. Bei Anwesenheit eines großen Überschusses an Acetaldehyd wird jedoch die Auswertung der Formaldehydfläche infolge teilweiser Überlagerung erschwert. In diesem Fall empfiehlt es sich, die Höhe der Formaldehydzone der Bestimmung zugrunde zu legen und mit Testmischungen bzw. durch Zumischen bekannter Mengen an Formaldehyd empirisch zu eichen.

Dr. H. Kelker, Farbwerke Hoechst AG., Analytisches Laboratorium, Frankfurt/Main-Hoechst

---

Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Universität Budapest

Über die Fehlerberechnung von indirekten Analysen

Von

L. Erdey und G. Svehla

(Eingegangen am 24. März 1960)

Bei der gravimetrischen Analyse ist man oft gezwungen, Ionen die voneinander nicht getrennt werden können, durch indirekte Analyse zu bestimmen. Besonders zur Alkalimetall- und Halogenidbestimmung sind viele indirekte Verfahren empfohlen worden. Die Erfahrung lehrt jedoch,

daß diese Verfahren ziemlich ungenau sind, weshalb man sie in der Praxis nur ungern anwendet.

Im Zusammenhang mit der verhältnismäßig großen Ungenauigkeit der indirekten Analyse stellte sich die Frage, wie der Fehler von indirekten Analysen allgemein zu berechnen ist und ob die Ergebnisse dieser Berechnungen mit den obigen Erfahrungen in Übereinstimmung stehen. Ostwald[9], Treadwell[10], Gehring u. Fresenius[7] sowie Fuchs[4–6] stellten bereits fest, daß der Fehler der indirekten Methoden auch von den stöchiometrischen Verhältnissen der Verfahren abhängig ist. Fages u. Virgili[3], weiterhin Liesche[8] beschäftigten sich mit der Fehlerberechnung von indirekten Analysen; in ihren Ergebnissen findet man aber nur spärliche Hinweise darauf, inwiefern die Zusammensetzung der Probe die Genauigkeit der Analyse beeinflußt. Sowohl bei dem Entwurf eines Lehrbuches[1] als im Laufe eines ausgearbeiteten indirekten thermischen Analyseverfahrens[2] fanden wir es für notwendig, allgemeine, einfache Grundlagen zu finden, um in der Lage zu sein, die Fehler derartiger Analysen für die verschiedensten Fälle berechnen zu können.

Mit der im folgenden zur Besprechung kommenden Methode kann man den im ungünstigsten Fall zu erwartenden maximalen Fehler von indirekten Analysen errechnen. Mit wesentlich komplizierterer, schwerer überblickbarer Berechnung gelingt es auch, den wahrscheinlichen Fehler von indirekten Analysen zu ermitteln; die Ergebnisse dieser Berechnungen stimmen größenordnungsmäßig mit den hier veröffentlichten überein.

Um die Ionen x und y indirekt zu bestimmen, überführt man sie in Verbindungen ax bzw. by und bestimmt deren gemeinsames Gewicht A (Gramm). Danach erzeugt man aus diesen Verbindungen weitere Verbindungen cx bzw. fy mit dem Gesamtgewicht B. in denen die ursprünglichen Ionen gegebenenfalls nicht einmal mehr anwesend sein müssen, die aber äquivalente Mengen anderer Ionen enthalten. (a, b, c, f sind die entsprechenden stöchiometrischen Faktoren.) Aus den Gleichungen

$$\begin{aligned} ax + by &= A \\ cx + fy &= B \end{aligned}$$

ergeben sich die Mengen von x und y zu:

$$\begin{aligned} x &= (fA - bB)/(af - bc) \\ y &= (aB - cA)/(af - bc)\,. \end{aligned}$$

Sowohl in die Berechnung von x, als auch in die von y gehen die Ergebnisse beider Messungen (A und B) ein, die demnach beide die Fehler mitbestimmen. Es stellt sich nun die Frage, in welchem Zusammenhang der relative Fehler dx/x (bzw. dy/y) von x (bzw. y) mit dem relativen

Fehler dA/A bzw. dB/B der Messungen A und B steht. Es ist also die Funktion

$$\frac{dx}{x} = F\left(\frac{dA}{A}; \frac{dB}{B}\right)$$

zu ermitteln.

Geht man von der Gleichung

$$x = (fA - bB)/(af - bc)$$

aus und schreibt man das totale Differential für x an, so erhält man

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial A}\right) dA + \left(\frac{\partial x}{\partial B}\right) dB = \frac{f}{af-bc}\, dA - \frac{a}{af-bc}\, dB\,.$$

Dividiert man die ganze Gleichung durch x und multipliziert man das erste Glied der rechten Seite mit A/A, das zweite Glied mit B/B, so erhält man

$$\frac{dx}{x} = \left(\frac{Af}{x(af-bc)}\right) \cdot \frac{dA}{A} \left(\frac{Bb}{x(af-bc)}\right) \cdot \frac{dB}{B}\,.$$

Substituiert man in den Zähler $A = ax + by$ bzw. $B = cx + fy$ und ordnet, so ergibt sich

$$\frac{dx}{x} = \left(\frac{af}{af-bc} + \frac{y}{x} \cdot \frac{bf}{af-bc}\right) \frac{dA}{B} - \left(\frac{bc}{af-bc} + \frac{y}{x}\,\frac{bf}{af-bc}\right) \frac{dB}{B}\,.$$

Im ungünstigsten Fall ist das Vorzeichen der relativen Fehler dA/A und dB/B entgegengesetzt, da sich dann die Fehler addieren. Um nicht auf die Vorzeichen achten zu müssen, ändern wir das Vorzeichen des zweiten Gliedes der rechten Seite in plus (in diesem Fall ergibt sich natürlich nur der absolute Wert der Fehler dA/A und dB/B ohne Vorzeichen). Der maximale relative Fehler des Ergebnisses x beträgt also

$$\frac{dx}{x} = \left(\frac{af}{af-bc} + \frac{y}{x} \cdot \frac{bf}{af-bc}\right) \frac{dA}{A} + \left(\frac{bc}{af-bc} + \frac{y}{x}\,\frac{bf}{af-bc}\right) \frac{dB}{B}\,. \qquad (1)$$

Für den Fehler von y ergibt sich nach den gleichen Überlegungen

$$\frac{dy}{y} = \left(\frac{bc}{af-bc} + \frac{x}{y}\,\frac{ac}{af-bc}\right) \frac{dA}{A} + \left(\frac{af}{af-bc} + \frac{x}{y}\,\frac{ac}{af-bc}\right) \frac{dB}{B}\,. \qquad (2)$$

Beispiel. Man bestimme Natrium und Kalium indirekt, indem man beide in die Chloride überführt und wägt (Gewicht Ag), sodann das Chlorid wie üblich als Silberchlorid fällt und wägt (Gewicht B). Nimmt man an, daß die Prozentgehalte der Probe an Kalium (x) und an Natrium (y) gleich sind, also $x/y = 1$ und nimmt man weiter an, daß der prozentige relative Fehler der Messungen, also dA/A und dB/B 0,1% beträgt, so findet man den relativen Fehler der Kalium- und Natriumbestimmung wie folgt:

Die stöchiometrischen Faktoren sind

$$a = \mathrm{KCl/K} \sim 1{,}9; \qquad b = \mathrm{NaCl/Na} \sim 2{,}5;$$
$$c = \mathrm{AgCl/K} \sim 3{,}8; \qquad f = \mathrm{AgCl/Na} \sim 6{,}2.$$

Setzt man diese Werte in die Gl. (1) und (2) ein und sind weiter den Annahmen entsprechend $x/y = 1$ und $dA/A = dB/B = 0{,}001$, so erhält man $dx/x = 0{,}023$ und $dy/y = 0{,}016$.

Der relative Fehler der Bestimmung von x (Kalium) beträgt also 2,3% und der von y (Natrium) 1,6%, d. h. der Fehler des durch indirekte Analyse bestimmten Ergebnisses macht das Mehrfache des Fehlers der Messung aus (in unserem Beispiel das 23- bzw. 16fache).

Aus den Gleichungen (1) und (2) ergibt sich, daß der Fehler von indirekten Analysen durch folgende drei Faktoren in entscheidendem Maß beeinflußt wird:

a) durch den Fehler der Messungen (dA/A bzw. dB/B),

b) durch die im Nenner befindliche, aus den stöchiometrischen Daten sich ergebende Differenz $af - bc$,

c) durch die relative Menge der zu bestimmenden Stoffe (x/y).

a) Um die Fehler der indirekten Analyse klein zu halten, müssen die Bestimmungsfehler (dA/A bzw. dB/B) der beiden Wägeformen möglichst gering sein.

b) Die aus den stöchiometrischen Daten sich ergebende Differenz $af - bc$ soll dagegen groß sein. Schreibt man diese Differenz für die behandelte Alkalianalyse auf, so ergibt sich

$$af - bc = (\mathrm{AgCl})(\mathrm{K} - \mathrm{Na})(\mathrm{K} \cdot \mathrm{Na}).$$

Darin bedeuten die chemischen Symbole die entsprechenden Formelgewichte. Allgemein gilt also:

$$af - bc = \frac{\text{Formelgewicht des umgewandelten Produktes}}{} \cdot \frac{\text{Differenz der Formelgewichte der Komponenten}}{\text{Produkt der Formelgewichte}}.$$

Der Fehler ist folglich um so geringer

α) je größer das Formelgewicht des umgewandelten Produktes ist,

β) je größer die Differenz zwischen den Formelgewichten der zu bestimmenden Komponenten ist,

γ) je kleiner die Formelgewichte der zu bestimmenden Komponenten sind.

Der Fehler von indirekten Analysen ist also von vornherein durch das als Grundlage der Bestimmung dienende Verfahren bestimmt. Dieser Fehler kann weder durch die Gewandtheit des Experimentators noch durch die Unlöslichkeit der Produkte beeinflußt werden.

Diese (an sich bekannte) Tatsache konnte an einer vor kurzem untersuchten Bestimmungsmethode anschaulich dargetan werden[2]. Zur Bestimmung von Calcium, Strontium und Barium nebeneinander wurde ein indirektes thermisches Verfahren entwickelt. Die drei Ionen fällte man in Form ihrer Oxalathydrate und wog das Gesamtgewicht (D) des Niederschlages auf einer Thermowaage. Nun erhitzte man das Gemisch und bestimmte die Menge des entweichenden Kristallwassers (E), Kohlenoxyds (F) und Kohlendioxyds (G). Man erhielt also vier Daten, wovon drei zur Berechnung der Ergebnisse genügen. Je nachdem, welche Angabe man ausschied,

erhielt man abweichende Ergebnisse. Die genauesten Resultate bekam man, wenn man das Gewicht des Kohlenoxyds (F) nicht berücksichtigte. Berechnete man die Fehler der vier Möglichkeiten auf Grund der entwickelten Gleichungen, so erfuhr man, daß bei Außerachtlassung jeder anderen Angabe außer CO die Fehler der Ergebnisse ausschließlich infolge der stöchiometrischen Verhältnisse auf das 2—5fache wachsen müssen.

c) Der Fehler der indirekten Analysen ist weiterhin von dem Mengenverhältnis (x/y) der zu bestimmenden Komponenten abhängig. Mit zunehmenden Mengen der einen Komponenten nimmt der Fehler der Bestimmung dieser Komponente ab, während der Fehler der Bestimmung der anderen Komponenten, deren Menge abnimmt, wächst. Die Summe der beiden Fehler erreicht ein Minimum, wenn das Verhältnis x/y folgendem Ausdruck entspricht:

$$\left(\frac{x}{y}\right)_{\min} = \sqrt{\frac{bf}{ac}}. \tag{3}$$

Die indirekte Analyse liefert für beide Komponenten also nur dann ein genügend genaues Ergebnis, wenn ihr Verhältnis annähernd den Wert der obigen Gleichung erreicht.

Man kommt zu diesem Ausdruck, wenn man die Funktion

$$U = \frac{dx}{x} + \frac{dy}{y} \tag{4}$$

gemäß x/y differenziert und die Derivierte mit Null gleich macht. Setzt man in Gl. (4) den Ausdruck für dx/x gemäß (1) bzw. den Ausdruck für dy/y gemäß (2) und führt folgende Bezeichnungen ein:

$$\frac{dA}{A} = Q; \quad \frac{dB}{B} = R; \quad \frac{x}{y} = z,$$

faßt man weiterhin die z nicht enthaltenden Glieder in eine Konstante zusammen, so erhält man

$$U = \frac{Q + R}{af - bc}\left(\frac{bf}{z} - ac.z\right) + \text{Konst.}$$

Differenziert man nach z und macht die Derivierte gleich Null, so ergibt sich

$$\frac{dU}{dz} = \frac{Q + R}{af - bc}\left[-\frac{bf}{z^2} + ac\right] = 0.$$

Da der Wert des Ausdruckes $\frac{Q + R}{af - bc}$ endlich ist, kann die Gleichheit nur dann bestehen, wenn folgende Bedingung sich erfüllt:

$$-\frac{bf}{z^2} + ac = 0.$$

Daraus bekommt man den Ausdruck gemäß (3)

$$z_{\min} = \left(\frac{x}{y}\right)_{\min} = \sqrt{\frac{bf}{ac}}.$$

Bezüglich der Größe der im Laufe von indirekten Analysen eintretenden Fehler geben wir in Tab. 1, 2, 3 die Ergebnisse einiger Berechnungen. Bei allen Berechnungen wurde vorausgesetzt, daß die einzelnen Messungen mit einer Genauigkeit von 0,1% durchführbar sind ($dA/A = dB/B = 0{,}1\%$). Die Tabellen enthalten zwecks Vergleichung die für die einzelnen Verfahren charakteristischen $af - bc$, weiterhin die $\frac{bf}{ac}$ Werte. Die Fehler wurden für verschiedene Zusammensetzungen berechnet. Die in den ersten Reihen der Tabellen dargestellten Formeln informieren über das Prinzip des betreffenden Verfahrens.

Tabelle 1. *Indirekte Bestimmung von Kalium und Natrium nebeneinander* ($x = \mathrm{K}$; $y = \mathrm{Na}$)

	Methode I					Methode II				
Meß-formen	A KCl + NaCl B AgCl					A KCl + NaCl B $K_2SO_4 + Na_2SO_4$				
$af - bc$	2,3					0,4				
$\sqrt{\frac{bf}{ac}}$	1,45					1,36				
$\frac{x}{y}$	x %	y %	$\frac{\Delta x}{x} \cdot 100$ %	$\frac{\Delta y}{y} \cdot 100$ %	U %	x %	y %	$\frac{\Delta x}{x} \cdot 100$ %	$\frac{\Delta y}{y} \cdot 100$ %	U %
$\to\infty$	100	0	0,9	$\to\infty$	$\to\infty$	100	0	2,9	$\to\infty$	$\to\infty$
10	91	9	1,0	7,3	8,3	91	9	3,3	23,9	27,2
bei Minimum	59	41	1,8	1,8	3,6	42,4	57,6	5,7	5,7	11,4
1	50	50	2,3	1,6	3,9	50	50	6,8	5,0	11,8
0,1	9	91	14,3	0,9	15,2	9	91	41,9	3,1	45,0
$\to 0$	0	100	$\to\infty$	0,9	$\to\infty$	0	100	$\to\infty$	2,9	$\to\infty$

$$\frac{\Delta A}{A} = \frac{\Delta B}{B} = 0{,}1\% \,.$$

Tab. 1 stellt die Berechnungen einer Bestimmung von Kalium und Natrium nebeneinander dar. Es wurden 2 Verfahren in Betracht gezogen. Beim ersten wog man das gemeinsame Gewicht der Chloride, dann wurden die Chloride als Silberchlorid gefällt und neuerdings gewogen. Beim zweiten Verfahren wog man ebenfalls die Chloride, überführte sie dann aber in die Sulfate und bestimmte deren Gewicht. Man sieht, daß das zweite Verfahren bedeutend ungenauer als das erste ist. (Der Gesamtfehler beträgt beim zweiten Verfahren immer mehr als 10%, weshalb das Verfahren zu Analysen nicht zu empfehlen ist.)

Tab. 2 enthält Berechnungen für den Fall der indirekten Bestimmung von Halogeniden nebeneinander. Das Prinzip der herangezogenen 3 Methoden ist identisch. Nach Bestimmung des Gewichtes der Silberhaloidgemische erhitzt man diese in Chlorgasstrom und wägt das Gewicht der Silberchloride. Aus den Daten

Tabelle 2. *Indirekte Bestimmung von Halogenen nebeneinander*
(x bedeutet immer Halogen von größerem, y von kleinerem Atomgewicht)

	$J^- - Cl^-$					$Br^- - Cl^-$					$J^- - Br^-$				
Meßformen	*A* AgJ + AgCl *B* AgCl					*A* AgBr + AgCl *B* AgCl					*A* AgJ + AgBr *B* AgCl				
$af - bc$	3,0					2,4					0,7				
$\sqrt{\frac{bf}{ac}}$	2,8					1,9					1,45				
$\frac{x}{y}$	x %	y %	$\frac{\Delta x}{x} \cdot 100$ %	$\frac{\Delta y}{y} \cdot 100$ %	U %	x %	y %	$\frac{\Delta x}{x} \cdot 100$ %	$\frac{\Delta y}{y} \cdot 100$ %	U %	x %	y %	$\frac{\Delta x}{x} \cdot 100$ %	$\frac{\Delta y}{y} \cdot 100$ %	U %
$\to \infty$	100	0	0,4	$\to \infty$	$\to \infty$	100	0	0,7	$\to \infty$	$\to \infty$	100	0	0,8	$\to \infty$	$\to \infty$
10	91	9	0,5	1,8	2,3	91	9	0,8	4,3	5,1	91	9	1,0	6,6	7,6
bei Minimum	74	26	0,8	0,8	1,6	66	34	1,4	1,4	2,8	59	41	1,7	1,7	3,4
1	50	50	1,5	0,5	2,0	50	50	2,0	1,1	3,1	50	50	2,1	1,4	3,5
0,1	9	91	11,0	0,4	11,4	9	91	14,1	0,7	14,8	9	91	13,0	0,9	13,9
$\to 0$	0	100	$\to \infty$	0,4	$\to \infty$	0	100	$\to \infty$	0,7	$\to \infty$	0	100	$\to \infty$	0,8	$\to \infty$

$$\frac{\Delta A}{A} = \frac{\Delta B}{B} = 0{,}1\ \%$$

Tabelle 3. *Weitere Verfahren zur indirekten Bestimmung von Halogenen nebeneinander*

(x bedeutet stets Halogen von größerem, y von kleinerem Atomgewicht)

	$J^- - Cl^-$					$Br^- - Cl^-$					$Br^- - Cl^-$					$J^- - Br^-$				
Meß-formen	*A* AgJ + AgCl *B* AgJ					*A* AgBr + AgCl *B* AgBr					*A* AgBr + AgCl *B* Ag					*A* AgJ + AgBr *B* AgJ				
$af - bc$	4,8					3,1					1,6					1,1				
$\sqrt{\frac{bf}{ac}}$	2,8					1,9					1,9					1,45				
$\frac{x}{y}$	x %	y %	$\frac{\Delta x}{x}$ %	$\frac{\Delta y}{y}$ %	U %	x %	y %	$\frac{\Delta x}{x}$ %	$\frac{\Delta y}{y}$ %	U %	x %	y %	$\frac{\Delta x}{x}$ %	$\frac{\Delta y}{y}$ %	U %	x %	y %	$\frac{\Delta x}{x}$ %	$\frac{\Delta y}{y}$ %	U %
∞	100	0	0,4	∞	∞	100	0	0,7	∞	∞	100	0	0,8	∞	∞	100	0	0,9	∞	∞
10	91	9	0,5	1,8	2,3	91	9	0,9	4,4	5,3	91	9	0,9	4,8	5,7	91	9	1,0	6,9	7,9
bei Minimum	74,0	26,0	0,8	0,8	1,6	66	34	1,4	1,4	2,8	66	34	1,5	1,5	3,0	59	41	1,8	1,8	3,6
1	50	50	1,5	0,5	2,0	50	50	2,1	1,1	3,2	50	50	2,3	1,2	3,5	50	50	2,2	1,5	3,7
0,1	9	91	11,4	0,4	11,8	9	91	14,3	0,8	15,1	9	91	15,8	0,8	16,6	9	91	13,9	1,0	14,9
$\rightarrow 0$	0	100	∞	0,4	∞	0	100	∞	0,7	∞	0	100	∞	0,8	∞	0	100	∞	0,9	∞

$$\frac{\Delta A}{A} = \frac{\Delta B}{B} = 0{,}1\,\%$$

ist es ersichtlich, daß diese Verfahren genügend genaue Ergebnisse liefern, falls die zwei Halogenide in ungefähr gleicher Menge anwesend sind. Interessant ist die Änderung der den minimalen Gesamtfehlern entsprechenden Zusammensetzungen zu beobachten. Während im Fall von Jodid und Bromid 59—41% die günstigste Zusammensetzung ist, beträgt sie bei Bromid und Chlorid 64—34% (beinahe ein Verhältnis von 2 : 1), bei Jodid und Chlorid 74—26% (beinahe 3 : 1). Dies liegt ausschließlich an der Änderung der Differenz der Atomgewichte.

In Tab. 3 sind die Fehlerberechnungen von weiteren Halogenidbestimmungen zu sehen. Es ist interessant, die Fehler der zwei, zur Bestimmung von Chlorid und Bromid nebeneinander benutzbaren Verfahren, weiterhin die des 3. Verfahrens in Tab. 2 zu vergleichen. Bei den Verfahren wird als erster Schritt das gemeinsame Gewicht der Silberhalogenide festgestellt.

Die Verfahren unterscheiden sich voneinander nur im zweiten Schritt. Man kann beobachten, daß die Fehler um so kleiner werden, je höher das Formelgewicht des umgewandelten Produktes ist (Ag, AgCl, AgBr). Die dem minimalen Fehler entsprechende Zusammensetzung ist natürlich in allen Fällen die gleiche.

Zusammenfassung

Es wird eine allgemeine Methode gegeben zur Berechnung der Fehler der indirekten gravimetrischen Analyse. Die Rechnung erfolgt auf Grund des Totaldifferentials der zweivariablen Fehlerfunktion und durch einfache algebraische Umgestaltung des erhaltenen Ausdrucks. Es ergibt sich, daß der Fehler von indirekten Analysen von dem Fehler der einzelnen Messungen, von der Zusammensetzung des Gemisches und von den stöchiometrischen Verhältnissen des gewählten Verfahrens abhängig ist. Durch einfache Differenzierung kann man diejenige Zusammensetzung bestimmen, bei welcher die Summe der Fehler minimal ist. Die Ergebnisse der Berechnungen zeigen, daß die Fehler von indirekten Analysen um Größenordnungen die Fehler der einzelnen Messungen übertreffen.

Literatur

[1] Erdey, L.: Sulyszerinti Analizis (Gewichtsanalyse). Budapest: Akademie-Verlag 1960. — [2] Erdey, L., F. Paulik, G. Liptay u. G. Svehla: Veröffentlichung erfolgt demnächst. — [3] Fages, u. J. Virgili: Die indirekten Methoden der analytischen Chemie. S. 462 u. cf. Stuttgart: F. Enke 1911. — [4] Fuchs, P.: diese Z. **79**, 417 (1930). — [5] Fuchs, P.: diese Z. **121**, 305 (1941). — [6] Fuchs, P.: diese Z. **123**, 333 (1942). — [7] Gehring, A., u. R. Fresenius: Einführung in die quantitative chemische Analyse anorganischer Stoffe I. S. 112. Braunschweig: Vieweg u. Sohn 1949. — [8] Liesche, O.: Rechenverfahren und Rechenhilfsmittel mit Anwendungen auf die analytische Chemie, S. 136. Stuttgart: F. Enke 1932. — [9] Ostwald, Wilh.: Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie. 5. Aufl. S. 116. Leipzig: Th. Steinkopff. — [10] Treadwell, F. P.: Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. 11. Aufl. Band II. S. 2. Wien: F. Deuticke 1949.

Prof. Dr. L. Erdey u. Dr. Ing. G. Svehla, Budapest XI., Gellert-tér 4 (Ungarn)

Aus dem Analytischen Institut der Universität Wien

Zur Kenntnis der Oxydationsvorgänge bei der Elementaranalyse

III. Mitteilung*

Aktivierung und Desaktivierung von Oxydationsschichten, die in Kohlendioxydatmosphäre verwendet werden

Von
GERALD KAINZ und HEINZ HORWATITSCH

Mit 9 Textabbildungen

(Eingegangen am 25. März 1960)

Bei der Überprüfung von Kupferoxydpräparaten, die bereits eine große Anzahl von N-Analysen durchgemacht haben, beobachteten wir, daß sie nicht mehr so wirksam sind wie frische Präparate. Andererseits stellten wir[2] fest, daß die Wirksamkeit von zerkleinertem Kupferoxyd zunimmt, wenn es vor der erstmaligen Verwendung bei etwa 500° C oxydiert wird.

Diese Beobachtungen legten die Vermutung nahe, daß in der Oxydationsschicht Aktivierungs- und Desaktivierungsvorgänge ablaufen, die die Wirksamkeit der Schicht entscheidend beeinflussen. In der vorliegenden Arbeit haben wir daher versucht, einen näheren Einblick in diese Vorgänge zu gewinnen, die bisher bei der Elementaranalyse kaum beachtet worden sind.

Orientierende Versuche zeigten, daß die Wirksamkeit der Oxydationsschicht einerseits durch *Sauerstoff* (bei der Vorbehandlung), andererseits durch *Erhitzen* (bei der Analyse) verändert wird.

Wir befaßten uns zunächst mit den Veränderungen, die durch die *Vorbehandlung mit Sauerstoff* hervorgerufen werden; eine solche Vorbehandlung hat sich in der vorhergehenden Arbeit[2] als nützlich erwiesen. Wir verwendeten zerkleinertes Kupferoxyd der Korngröße 0,30 bis 0,75 mm, oxydierten es bei verschiedenen Temperaturen und bestimmten dann seine Wirksamkeit mit Methan bei 550° C. Bei dieser Temperatur wirken sich nämlich Aktivitätsänderungen besonders stark aus, da die Verbrennungskurve um 550° C stark ansteigt (vgl.[2]). Abb. 1 zeigt, daß bei der Oxydation eine ganz beachtliche Änderung der Aktivität auftritt: zunächst nimmt die Aktivität zu und erreicht bei 600° C ein

* II. Mitteilung: diese Z. **175**, 272 (1960).

Maximum. Über 600° C fällt die Wirksamkeit allerdings stark ab. Dies bedeutet, daß man durch Sauerstoff sowohl eine Aktivierung (unterhalb 600° C) als auch eine Desaktivierung (oberhalb 600° C) erreichen kann.

Als nächstes untersuchten wir, in welchem Ausmaße durch *Erhitzen* (bei der Analyse) eine Veränderung der Wirksamkeit eintritt. Wir verwendeten hierzu ein bei 600° C aktiviertes Präparat derselben Korngröße, erhitzten es auf 700, 800 und 900° C und bestimmten anschließend seine Wirksamkeit bei 550° C. Die dabei erhaltenen Werte decken sich im wesentlichen mit denen der Abb. 1 oberhalb 600° C. Dies bedeutet, daß beim Erhitzen lediglich eine Desaktivierung eintritt. Die Schädigung des Präparates ist um so größer, je höher die Temperatur ist.

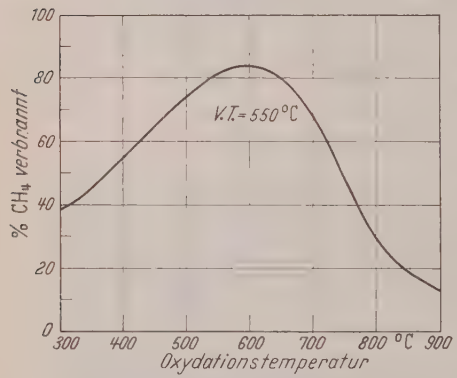


Abb. 1. Verbrennung von Methan an einem Kupferoxydpräparat der Korngröße 0,30—0,75 mm, das bei verschiedenen Temperaturen oxydiert worden ist. Verbrennungstemperatur (V. T.) 550° C

Zur Erklärung der *Steigerung der Aktivität* (unter 600° C) kam uns das Ergebnis der vorhergehenden Arbeit[2] zustatten. Wir haben dort gezeigt, daß die Wirksamkeit von Kupferoxyd eng mit dem Ausmaß der Kupfer(II)-oxydoberfläche zusammenhängt. Beim Zerkleinern entstehen neue Oberflächen, die allerdings vorwiegend Kupfer(I)-oxyd — aus dem Innern des Präparats — enthalten. Kupfer(I)-oxyd ist aber zufolge seiner geringeren Sauerstofftension lange nicht so wirksam wie Kupfer(II)-oxyd, so daß sich die Vergrößerung der Oberfläche zunächst nur schwach auswirkt. Werden jedoch die neuen Oberflächen zu Kupfer(II)-oxyd oxydiert, so wächst die wirksame Oberfläche und damit die Wirksamkeit der Rohrfüllung.

Um auch die *Abnahme der Aktivität* (oberhalb 600° C) erklären zu können, haben wir weitere Versuche unternommen. Diese zeigten, daß beim Erhitzen von Kupferoxyd auf hohe Temperaturen vor allem zwei Vorgänge ablaufen: 1. Kupfer(II)-oxyd spaltet allmählich Sauerstoff ab und geht in Kupfer(I)-oxyd über. Beim vorliegenden Präparat war die Sauerstoffentwicklung bei 700° C gerade feststellbar, bei 900° C hingegen bereits beachtlich. Durch die Dissoziation des Oxyds nimmt die Kupfer(II)-oxydoberfläche ab. Diese Schädigung des Präparats kann man allerdings zum Teil rückgängig machen, indem man das desaktivierte Präparat unter 600° C wieder oxydiert. Im vorliegenden Fall stieg seine Wirksamkeit von 12% auf 25% an.

Bei höheren Temperaturen beginnen die dünnen Kupferoxydschichten an der Oberfläche des drahtförmigen Präparats etwas zu sintern. Dadurch wird die Kupfer(II)-oxydoberfläche ebenfalls verkleinert. Dieser Vorgang läßt sich nicht rückgängig machen.

Einfluß der Desaktivierung bei Verbrennungstemperaturen über 550° C

In den bisherigen Versuchen wurde die Wirksamkeit des Kupferoxydpräparats bei einer Verbrennungstemperatur von 550° C gemessen. Bei dieser Temperatur oxydiert es Methan bestenfalls zu 84%. Um es bei der Elementaranalyse einsetzen zu können, ist jedoch eine 100%ige Oxydation Voraussetzung. Es interessierte uns nun, wie sich die Desaktivierung von Kupferoxyd auswirkt, wenn man von 550° C zu höheren Verbrennungstemperaturen (600, 650 und 700° C) übergeht.

Aus Abb. 2, Ziffer 2, 3 u. 4 ersieht man, daß die Desaktivierungskurven um so flacher verlaufen, je höher die Verbrennungstemperatur gewählt wird. Dies bedeutet, daß die Desaktivierung bei höheren Verbrennungstemperaturen nicht mehr so stark in Erscheinung tritt.

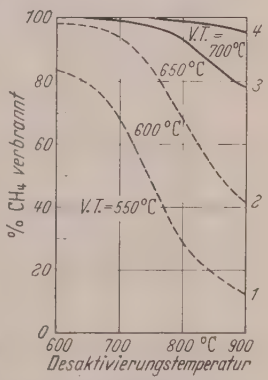


Abb. 2
Desaktivierungsverlauf bei zerkleinertem Kupferoxyd (Korngröße 0,30—0,75 mm). *1* Verbrennungstemperatur 550° C; *2* Verbrennungstemperatur 600° C; *3* Verbrennungstemperatur 650° C; *4* Verbrennungstemperatur 700° C

Zur Erklärung dieses Befundes können wir annehmen, daß sich bei Erhöhung der Verbrennungstemperatur zwei entgegengesetzte Effekte überlagern: einerseits nimmt die Wirksamkeit des Präparates ab [*Minus-Effekt*]; andererseits steigt die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Methan und Kupferoxyd [*Plus-Effekt*]. Der flache Verlauf der Desaktivierungskurven bei höherer Temperatur läßt nun darauf schließen, daß sich die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit (zwischen Methan und Kupferoxyd) stärker auswirkt als die gleichzeitig erfolgende Desaktivierung des Präparats.

Nach diesen Befunden hat man es also in der Hand, die Desaktivierung der Oxydationsschicht durch Erhöhung der Verbrennungstemperatur zu kompensieren. Von einer gewissen Temperatur aufwärts reicht diese Kompensation aus, um Methan 100%ig zu oxydieren. Diese untere Grenze, ab der ein Präparat bei der Analyse eingesetzt werden kann, soll als *Mindesttemperatur* bezeichnet werden. Beim verwendeten Kupferoxydpräparat der Korngröße 0,3—0,75 mm betrug diese untere Grenze 650° C.

Auf Grund dieser Zusammenhänge ist die Mindesttemperatur keine konstante Größe: sie hängt von der Wirksamkeit des betreffenden Präparats ab. Ändert sich die Wirksamkeit des Präparats, so ändert

sich zwangsläufig auch seine Mindesttemperatur. Im folgenden haben wir nun untersucht, wie sich die Mindesttemperatur bei der Desaktivierung des Präparats ändert.

Einfluß der Desaktivierung auf die Mindesttemperatur

Wir haben das obige Kupferoxydpräparat auf verschiedene Temperaturen erhitzt und sodann die Mindesttemperatur dieses desaktivierten Präparats bestimmt. Abb. 3 zeigt, daß die Mindesttemperatur annähernd linear mit der Desaktivierungstemperatur ansteigt. Die Gerade beginnt bei 650° C und endet bei etwa 800° C. Oberhalb 800° C sind in zunehmendem Maße positive Abweichungen beobachtbar; man wird daher dieses Präparat nur bis etwa 800° C einsetzen.

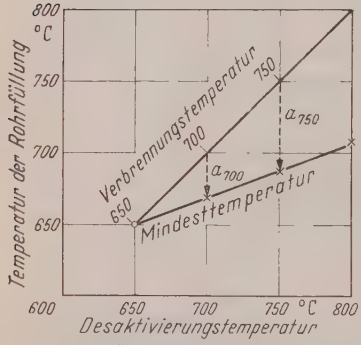


Abb. 3. Änderung der Mindesttemperatur von zerkleinertem Kupferoxyd (Korngröße 0,3—0,75 mm) bei der Desaktivierung

Wir haben in dieses Diagramm auch die Verbrennungstemperaturen eingetragen, bei denen das Präparat verwendet werden kann. Die Verbrennungstemperaturen liegen längs einer 45°-Diagonale, weil in diesem Falle die Desaktivierungstemperatur identisch ist mit der Temperatur der Rohrfüllung. Man kann nun aus Abb. 3 ablesen, wie weit die gewählte Verbrennungstemperatur oberhalb der erforderlichen Mindesttemperatur des Präparats liegt (Distanz a). Bei 650° C fällt die Verbrennungstemperatur mit der Mindesttemperatur zusammen. Bei einer Verbrennungstemperatur von 700° C beträgt das Intervall bereits 30° C und bei 750° C sogar 60° C. Die Distanz zwischen der erforderlichen Mindesttemperatur und der tatsächlich verwendeten Verbrennungstemperatur wächst also zunehmend an.

In praktischer Hinsicht bedeutet die Distanz a den Spielraum, der bei Verschlechterung des Präparats (Erhöhung der Mindesttemperatur) zur Verfügung steht. Dieser Spielraum ist im vorliegenden Falle bei 650° C null; das heißt, daß bei Verschlechterung des Präparats die Verbrennungsquote sofort unter 100% absinkt. Es ist daher nicht vorteilhaft, bei der Mindesttemperatur des Präparats zu arbeiten. Bei einer Verbrennungstemperatur von 700° C hingegen steht für die Verschlechterung des Präparats ein Intervall von 30° C zur Verfügung. Erst wenn die Mindesttemperatur um 30° C angestiegen ist, wird die Rohrfüllung für die betreffende Verbrennungstemperatur unbrauchbar.

In der Folge interessierte uns, wie sich die Aktivierung und Desaktivierung bei anderen Oxydpräparaten auswirkt.

Untersuchung von gefälltem Kupferoxyd

Wir haben gefälltes Kupferoxyd zunächst bei verschiedenen Temperaturen desaktiviert und sodann seine Wirksamkeit bei einer Verbrennungstemperatur von 300° bzw. 400°, 450° und 500° C bestimmt (Abb. 4). Man sieht, daß das Präparat zunächst außerordentlich aktiv ist, da es bei 300° C schon 71% des vorgelegten Methans oxydiert. Wird es aber kurzzeitig (30 min) auf höhere Temperaturen erhitzt oder längere Zeit bei 300° C belassen, so sinkt die Aktivität stark ab. Ein Präparat, das 30 min auf 900° C erhitzt wurde, ist bereits so geschädigt, daß es bei einer Verbrennungstemperatur von 300° C nur mehr 1—2% Methan oxydiert.

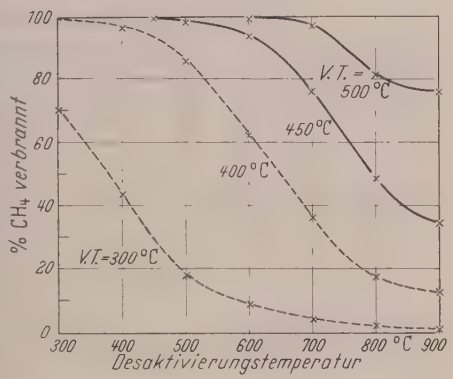


Abb. 4
Desaktivierungsverlauf bei gefälltem Kupferoxyd

Bei einer Verbrennungstemperatur von 450° C wird erstmals der 100%-Wert erreicht (Mindesttemperatur). Ein geringfügiges Überhitzen des Präparats genügt aber bereits, um es bei 450° C nicht mehr einsetzen zu können. Bei einer Verbrennungstemperatur von 500° C verläuft die Desaktivierungskurve schon wesentlich flacher.

Als nächstes bestimmten wir, wie sich die Mindesttemperatur von gefälltem Kupferoxyd ändert, wenn es bei verschiedenen Temperaturen desaktiviert wird. Hierbei ergab sich der überraschende Befund, daß auch bei gefälltem Kupferoxyd dieselbe lineare Abhängigkeit besteht wie bei zerkleinertem Kupferoxyd; die Gerade verläuft jedoch um 200° C tiefer (Abb. 9, Ziffer 2, S. 25).

Tabelle

Temperatur der Vorbehandlung in °C	Mittlere Kantenlänge der Primärteilchen in Å	Relative Oberfläche
80	85	100
200	102	85
400	450	20
600	3600	2
800	10000	0,8

Bei gefälltem Kupferoxyd fanden wir die oben geäußerte Ansicht, daß bei der Desaktivierung die Korngröße des Präparats zunimmt, erneut bestätigt. R. Fricke[1] hat nämlich gefälltes Kupferoxyd in einem anderen Zusammenhang auf verschiedene Temperaturen erhitzt und sodann die mittlere Kantenlänge der Primärteilchen röntgenographisch bestimmt. Die Werte der Tabelle zeigen, daß sich die feinen Teilchen unter dem Einfluß des Erhitzens zu größeren Teilchen zusammenballen.

Berechnet man die relative Oberfläche dieser Teilchen unter der vereinfachenden Annahme, daß kubische Teilchen vorliegen, und setzt den Wert bei Korngröße 85 Å gleich 100, so ergeben sich die in der 3. Spalte angeführten Zahlen. Man sieht, daß die wirksame Oberfläche beim Erhitzen auf 800° C auf etwa $^1/_{100}$ der ursprünglichen Oberfläche zusammenschrumpft. Vor allem im Bereiche der kleinsten Korngrößen nimmt die Oberfläche stark ab. Da nun die Wirksamkeit eines Präparats von seiner Oberfläche abhängt, wirkt sich die Sinterung der kleinsten Teilchen wesentlich mehr aus als die Sinterung größerer Teilchen. Diese Ansicht fanden wir auch bei den folgenden Präparaten bestätigt.

Grobes Kupferoxyd + gefälltes Kupferoxd

Grobes Kupferoxyd wurde mit gefälltem Kupferoxyd überzogen und der Desaktivierungsverlauf bei verschiedenen Verbrennungstemperaturen aufgenommen. Wir sehen aus Abb. 5, daß das Präparat ab 550° C

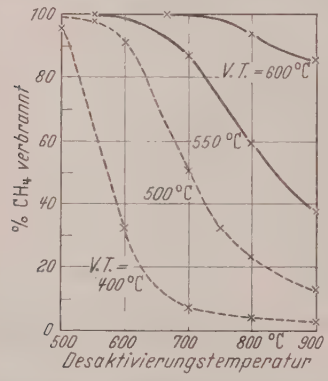


Abb. 5

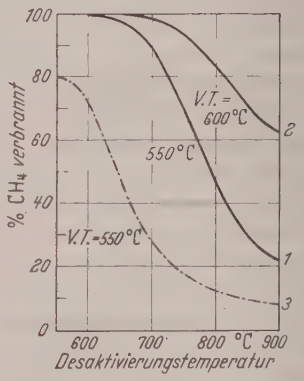


Abb. 6

Abb. 5. Desaktivierungsverlauf bei grobem Kupferoxyd, das mit gefälltem Kupferoxyd überzogen worden ist

Abb. 6. Desaktivierungsverlauf bei mit Silber imprägniertem grobem Kupferoxyd. *1* und *2* Desaktivierungsverlauf in Kohlendioxydatmosphäre; *3* Desaktivierungsverlauf nach Aktivierung mit Sauerstoff

bei der N-Analyse eingesetzt werden kann (Mindesttemperatur); im Vergleich dazu erfordert grobes Kupferoxyd 775° C. Dies bedeutet, daß die Wirksamkeit durch das Aufbringen von kleinsten Kupferoxydteilchen bedeutend erhöht wird. Auch bei diesem Präparat deckt sich die Desaktivierungskurve bei der Mindesttemperatur mit den bisherigen Präparaten. Ebenso steigt die Mindesttemperatur linear mit der Temperatur der Desaktivierung an (vgl. Abb. 9, Ziffer 4); die Gerade liegt jedoch um 100° C höher als bei gefälltem Kupferoxyd.

Kupferoxyd, imprägniert mit Silber

In der vorangegangenen Mitteilung[2] haben wir gezeigt, daß grobes Kupferoxyd durch Imprägnieren mit Silber wesentlich wirksamer wird (Mindesttemperatur von imprägniertem Kupferoxyd: 550° C, von grobem

Kupferoxyd: 775° C). Es interessierte uns nun, wie sich die Wirksamkeit dieses Präparats ändert, wenn es auf verschiedene Temperaturen erhitzt wird. Abb. 6 zeigt, daß dieses Präparat gegenüber Erhitzen etwas empfindlicher ist als die oben besprochenen Präparate; die Desaktivierungskurve bei der Mindesttemperatur (Ziffer 1) fällt steiler ab. Unterschiedlich ist weiter, daß sich die Desaktivierung durch Behandeln mit Sauerstoff (bei 500° C) größtenteils wieder rückgängig machen läßt. Die Leistung ist im vorliegenden Fall von 22% (nach Desaktivierung bei 900° C) auf 80% angestiegen (vgl. Ziffer 3).

Zur Erklärung dieses etwas abweichenden Verhaltens weisen wir darauf hin[2], daß durch Legierungsbildung die Sauerstofftension von Kupferoxyd erhöht wird. Erhitzt man ein solches Präparat, so spaltet es mehr

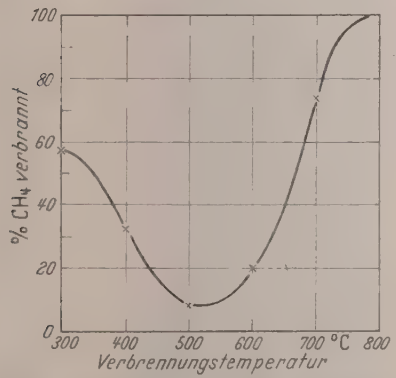


Abb. 7. Verbrennung von Methan an grobem Kupferoxyd, das mit gefälltem Bleichromat überzogen wurde

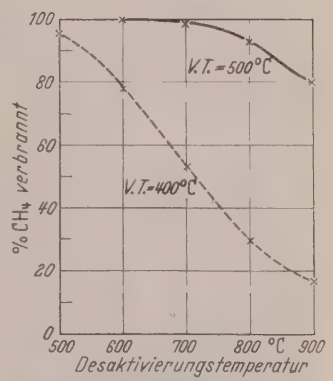


Abb. 8. Desaktivierungsverlauf beim thermischen Zersetzungsprodukt von Silberpermanganat

Sauerstoff ab als reines Kupferoxyd. Dadurch nimmt die Kupfer(II)-oxydoberfläche auch stärker ab. In gleicher Weise sinkt seine Oxydationsleistung. Wird jedoch das Kupfer(I)-oxyd bzw. die Kupfer-Silberlegierung wieder in Kupfer(II)-oxyd übergeführt, so nimmt die wirksame Oberfläche wieder zu.

Praktisch dasselbe Diagramm liefert Kupferoxyd, das mit Co_2O_3 imprägniert ist, so daß auf dessen Wiedergabe verzichtet werden kann. Bei mit Cr_2O_3 imprägniertem Kupferoxyd sind die Desaktivierungskurven um 50° C zu höheren Temperaturen hin verschoben.

Kupferoxyd-Bleichromat

Gefälltes Bleichromat wurde auf grobes Kupferoxyd aufgestäubt, um die thermische Vorbehandlung (Aufschmelzen) zu umgehen. Sodann wurde seine Wirksamkeit bei verschiedenen Temperaturen bestimmt (Abb. 7). Bei 300° C liegt noch ein relativ aktives Präparat vor. Mit

steigender Temperatur erfolgt jedoch eine starke Abnahme der Aktivität. Nach einem Minimum bei etwa 520° C geht die Verbrennungskurve in die von grobem Kupferoxyd über.

Das Verhalten dieses Präparats ist wiederum ein deutlicher Beweis, daß die Wirksamkeit eines Präparats von seiner Oberfläche abhängt. Bei 300° C ist die Oberfläche durch das gefällte Bleichromat noch relativ groß. Bei der Aufnahme der Verbrennungskurve sintert jedoch das Bleichromat schnell zusammen; sein Schmelzpunkt liegt bei 844° C. Dadurch nimmt auch die wirksame Oberfläche schnell ab. Dieser Befund bedeutet, daß feinkörnige Präparate nur bei Temperaturen mit Erfolg eingesetzt werden können, die wesentlich unterhalb ihres Schmelzpunktes liegen.

Thermisches Zersetzungsprodukt von Silberpermanganat

Um zu prüfen,ob das Präparat nach KÖRBL[3] dieselben Desaktivierungserscheinungen aufweist wie die obigen Kupferoxydpräparate, haben wir es auf verschiedene Temperaturen erhitzt und sodann seine Wirksamkeit bei 400 und 500° C bestimmt. Abb. 8 zeigt, daß der Desaktivierungsverlauf bei 400° C Verbrennungstemperatur derselbe ist wie bei gefälltem Kupferoxyd. Bei 400° C kann das Präparat allerdings noch nicht eingesetzt werden, da es Methan nicht quantitativ oxydiert. Bei etwa 450° C wird erstmals der 100%-Wert erreicht (Mindesttemperatur). Bei einer Verbrennungstemperatur von 500° C deckt sich die Desaktivierungskurve weitgehend mit der von gefälltem Kupferoxyd. Das thermische Zersetzungsprodukt von Silberpermanganat ist daher in seiner Wirkungsweise und in seinem Verhalten dem gefällten Kupferoxyd sehr ähnlich.

Aus dieser Ähnlichkeit läßt sich auch die Wirkungsweise des thermischen Zersetzungsproduktes von Silberpermanganat erklären. Bei der thermischen Zersetzung von Silberpermanganat bei 500° C bildet sich ein Gemisch von feinkörnigem Mn_2O_3 und feinverteiltem Silber mit großer Oberfläche. Durch den Zusatz von Silber wird überdies der Sauerstoffpartialdruck von Mn_2O_3 erhöht. Daneben dürften auch Gitterstörungen zur Erhöhung der Reaktionsbereitschaft beitragen.

Bei der Desaktivierung kommt es einerseits zu einer Verminderung der Mn_2O_3-Oberfläche, indem sich die kleinen Teilchen zu größeren Aggregaten zusammenballen. Andererseits dissoziiert Mn_2O_3 allmählich zu Mn_3O_4, wodurch die wirksame Mn_2O_3-Oberfläche abnimmt; denn Mn_3O_4 weist eine geringere Sauerstofftension als Mn_2O_3 auf und ist daher oxydativ weniger wirksam.

Vergleichende Betrachtungen

Um die Leistungsabnahme aller oben angeführten Präparate bei der Desaktivierung miteinander vergleichen zu können, desaktivierten wir die einzelnen Oxyde bei verschiedenen Temperaturen und bestimmten

dann die Temperatur, von der ab sie Methan quantitativ oxydieren (= Mindesttemperatur). Man sieht aus Abb. 9, daß bei allen Präparaten die Mindesttemperatur linear mit der Desaktivierungstemperatur ansteigt. Die einzelnen Geraden verlaufen sogar ziemlich parallel zueinander. Nur bei den Kupferoxydpräparaten, die mit verschiedenen Zusätzen aktiviert worden sind, ist die Steigung der Geraden etwas größer. Unterschiedlich ist allerdings die Temperatur, bei der die Geraden beginnen. Diese Temperatur hängt von der Wirksamkeit des Präparats ab.

Aus Abb. 9 kann man auch entnehmen, wie groß der Spielraum zwischen der Mindesttemperatur des Präparats und der gewählten Verbrennungstemperatur ist. Hierzu geht man bei der jeweiligen Verbrennungstemperatur parallel zur Ordinate abwärts, bis man auf die Mindesttemperatur des Präparates stößt (vgl. Distanz *a* in Abb. 3.) Dieser Spielraum steht für die Verschlechterung des Präparats — durch Desaktivierung — zur Verfügung.

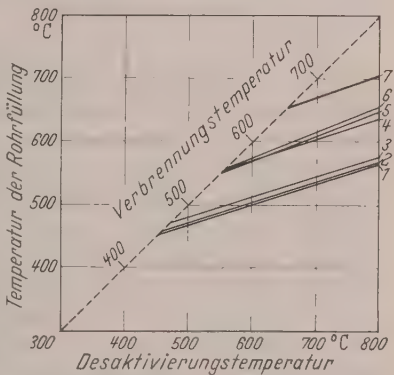


Abb. 9. Änderung der Mindesttemperatur verschiedener Präparate bei der Desaktivierung. *1* Thermisches Zersetzungsprodukt von Silberpermanganat; *2* gefälltes Kupferoxyd; *3* gefälltes Kobaltoxyd, *4* grobes Kupferoxyd + feines Kupferoxyd; *5* grobes Kupferoxyd + Co_2O_3; *6* grobes Kupferoxyd + Ag; *7* zerkleinertes Kupferoxyd (Korngröße 0,3—0,75 mm)

Gleichzeitig ist dieser Spielraum aber auch ein Maß für die Lebensdauer des Präparats bei der betreffenden Verbrennungstemperatur. Eine unmittelbare Angabe der Lebensdauer des Präparats ist jedoch erst möglich, wenn man die Zeit kennt, in der dieser Spielraum durch Erhöhung der Mindesttemperatur aufgebraucht wird. Dazu müssen die Desaktivierungsversuche noch über einen längeren Zeitraum fortgesetzt werden; denn in den obigen Versuchen wurden die Präparate nur kurzzeitig desaktiviert, um überhaupt einen Einblick in die möglichen Veränderungen der Oxydationsschicht zu gewinnen.

Experimentelle Einzelheiten

Für alle Versuche wurde eine N-Apparatur benützt, die mit einer Gasbürette (zur Abmessung von Methan) verbunden war. Die Strömungsgeschwindigkeit des Spülgases (Kohlendioxyd) betrug jeweils 4 ml/min. Die Oxydationsschicht war 15 cm lang.

Versuche zu Abb. 1 (Aktivierung und Desaktivierung von Kupferoxyd). Das Verbrennungsrohr wurde mit zerkleinertem Kupferoxyd (Korngröße 0,30—0,75 mm) beschickt. Zur Aktivierung erhitzten wir das Präparat unter Durchleiten von Sauerstoff 30 min auf 300° C. Hierauf verdrängten wir den Sauerstoff durch Kohlendioxyd und leiteten bei 550° C eine gemessene Menge Methan (etwa 1,4 ml) hindurch.

Die unverbrannte Menge Methan wurde im Azotometer abgelesen. In weiteren Versuchen wurde die Oxydationstemperatur jeweils um 100° C (bis einschließlich 900° C) erhöht und 30 min Sauerstoff durchgeleitet. Anschließend bestimmten wir jedesmal, wieviel Methan bei 550° C verbrennt.

Versuche zu Abb.2 (Desaktivierung von Kupferoxyd bei Verbrennungstemperaturen von 600°, 650° und 700° C). Zerkleinertes Kupferoxyd der Korngröße 0,3 bis 0,75 mm wurde 30 min bei 600° C oxydiert. Das Präparat wurde sodann im Kohlendioxydstrom desaktiviert, indem wir es 30 min auf 700° C erhitzten. Anschließend bestimmten wir seine Wirksamkeit bei Verbrennungstemperaturen von 600°, 650° und 700° C. Diese Versuchsreihe wurde mit Präparaten wiederholt, die vorher bei 800° bzw. 900° C desaktiviert worden waren.

Versuche zu Abb.3 (Ermittlung der Mindesttemperatur von desaktiviertem Kupferoxyd). Kupferoxyd der obigen Korngröße wurde 30 min bei 600° C oxydiert. Dann erhitzten wir es im Kohlendioxydstrom 30 min auf 700° C. Nach dem Abkühlen wurde die Verbrennungskurve des Präparats aufgenommen, indem wir feststellten, wieviel Methan bei Temperaturen von 300° C aufwärts (in Abständen von 100° C) verbrannte. Die gefundenen Werte wurden in ein Diagramm eingezeichnet. Aus der erhaltenen S-Kurve läßt sich ablesen, bei welcher Temperatur Methan erstmals zu 100% oxydiert wird (= Mindesttemperatur des bei 700° C desaktivierten Präparats). In gleicher Weise bestimmten wir die Mindesttemperaturen von Präparaten, die vorher bei 750° bzw. 800° C desaktiviert wurden.

Versuche zu Abb.4 (Desaktivierungsverlauf bei gefälltem Kupferoxyd). Eine genau gewogene Menge von gefälltem Kupferoxyd, die für eine Schichtlänge von 15 cm ausreichte, wurde 30 min bei 300° C desaktiviert und hierauf seine Wirksamkeit bei 300° C Verbrennungstemperatur bestimmt. In weiteren Versuchen erhöhten wir die Desaktivierungstemperatur schrittweise um 100° C bis einschließlich 900° C und bestimmten jedesmal seine Wirksamkeit bei 300° C. Die Versuchsreihe wurde sodann mit einem frischen Präparat wiederholt, wobei eine Verbrennungstemperatur von 400° bzw. 450° sowie 500° C angewendet wurde.

Versuche zu Abb.5 (Desaktivierungsverlauf bei grobem Kupferoxyd, das mit gefälltem Kupferoxyd überzogen war). Grobes Kupferoxyd wurde zunächst in einem Exsiccator über Wasser stehen gelassen, so daß sich seine Oberfläche mit Wasser sättigte. Hierauf wurde es in einer Schliffflasche mit gefälltem Kupferoxyd geschüttelt. Vor der erstmaligen Verwendung wurde das restliche Nitrat, das im gefälltem Kupferoxyd enthalten war, bei 300° C zersetzt. Die Aufnahme der Desaktivierungskurve erfolgte mit Präparaten, die vorher bei 500°, 600°, 700°, 800° und 900° C desaktiviert worden waren.

Versuche zu Abb.6 (Desaktivierungsverlauf bei Kupferoxyd, das mit Silber imprägniert wurde). Die Herstellung dieses Präparats erfolgte wie früher[2] beschrieben. Wir erhitzten es auf die jeweilige Desaktivierungstemperatur (600°, 700°, 800° und 900° C) und bestimmten anschließend seine Wirksamkeit bei 550° C. Nach der Desaktivierung bei 900° C wurde das Präparat durch Erhitzen im Sauerstoffstrom bei 500° C wieder aktiviert. Von diesem Präparat wurde erneut eine Desaktivierungskurve aufgenommen (Verbrennungstemperatur 550° C).

Versuche zu Abb.7 (Verbrennungskurve von grobem Kupferoxyd, das mit gefälltem Bleichromat überzogen wurde). Grobes Kupferoxyd wurde durch Stehen über Wasser etwas angefeuchtet und dann mit gefälltem Bleichromat in einer Stöpselflasche geschüttelt, bis das Präparat einen gelben Überzug aufwies. Es wurde in einer Schichtlänge von 15 cm in das Verbrennungsrohr eingefüllt. Wir nahmen sodann die Verbrennungskurve auf, indem wir den Prozentsatz Methan bestimmten, der bei Temperaturen von 300° C aufwärts verbrennt.

Versuche zu Abb. 8 (Desaktivierungsverlauf beim thermischen Zersetzungsprodukt von Silberpermanganat). Silberpermanganat wurde nach KÖRBL[3] hergestellt, bei etwa 150° C in kleinen Portionen zersetzt und sodann 3 Std auf 500° C erhitzt. Von diesem Präparat wurde die Desaktivierungskurve wie oben beschrieben aufgenommen.

Versuche zu Abb. 9 (Ermittlung der Mindesttemperaturen der obigen Präparate). Die Präparate wurden zunächst auf die in Abb. 9 angegebenen Desaktivierungstemperaturen erhitzt und abkühlen gelassen. Von diesen desaktivierten Präparaten wurde sodann eine Verbrennungskurve aufgenommen. Der Temperaturwert, bei dem erstmals eine 100%ige Oxydation von Methan erfolgte, wurde als Mindesttemperatur in Abb. 9 eingetragen.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß in der Oxydationsschicht Aktivierungs- und Desaktivierungsvorgänge ablaufen, die die Wirksamkeit des Präparats erheblich beeinflussen. Arbeitet man unter Ausschluß von Sauerstoff, wie z. B. bei der Preglschen N-Bestimmung, so erfolgt lediglich eine Desaktivierung. Durch Zugabe von Sauerstoff, wie z. B. bei der N-Bestimmung nach UNTERZAUCHER, erfolgt auch eine Aktivierung der Oxydationsschicht. Die Desaktivierung wird so erklärt, daß die Kupfer(II)-oxydoberfläche abnimmt. Diese Abnahme erfolgt vor allem beim Erhitzen, wobei das Oxyd teilweise zu Kupfer(I)-oxyd dissoziiert, das nicht so wirksam ist. Teilweise ballen sich die kleinsten Teilchen zu größeren Aggregaten zusammen. Bei der Aktivierung des Oxyds (durch Sauerstoff) wird umgekehrt die Kupfer(II)-oxydoberfläche vergrößert.

Weiter wird gezeigt, daß die Desaktivierung der Oxydschicht bei höheren Verbrennungstemperaturen mehr in den Hintergrund tritt. Durch die Temperaturerhöhung nimmt zwar die Wirksamkeit des Präparates ab, doch steigt die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Methan und Oxyd stark an. Die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit wirkt sich um so mehr aus, je höher die Verbrennungstemperatur ist.

Der Desaktivierungsverlauf ist bei allen untersuchten Präparaten ziemlich ähnlich.

Literatur

[1] FRICKE, R., E. GWINNER u. CH. FEICHTNER: Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1744 (1938). — [2] KAINZ, G., u. H. HORWATITSCH: diese Z. **175**, 272 (1960). — [3] KÖRBL, J.: Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1705; vgl. diese Z. **157**, 34 (1957).

Univ.-Dozent Dr. GERALD KAINZ, Analyt. Institut der Universität, Wien IX., Währingerstraße 38 (Österreich)

Chemical Laboratories, Banaras Hindu University, Varanasi-5 (India)

Polarographic Determination of Uranium and Molybdenum in Presence of Each Other

By
G. S. Deshmukh and J. P. Srivastava

With 2 Figures in the Text

(Received March 26, 1960)

Molybdenum and other elements, which are reducible to unstable lower valence states generally interfere in the determination of small quantities of uranium by Jone's reductor method[11,12]. Sill and Peterson[12] used a lead reductor and suggested a modification to the above procedure and thereby eliminated one of the very common interferences, caused due to induced oxidation of uranium (IV) to uranium (VI). Further improvements were brought about by Byrne, Larsen and Pflug[2] during the survey of the work carried out by Main[10], who had studied the effects of interference by different elements on the stannous chloride method of estimating uranium.

Since polarographic reduction offers the advantage of speed in operation without encountering the possible contaminations of solid reductors, a series of experiments were carried out to determine molybdenum and uranium simultaneously. It is known that uranium undergoes stepwise reduction in neutral or weakly acid medium[3,5]. Catalytic[7] reduction of nitrate ions has also been adopted as the basis of determining uranium.

Kern and Orlemann[6] prepared uranium(V) by controlled potential reduction and investigated its polarographic behaviour. These results were further substantiated by Krans, Nelson and Johnson[8], and also by Kritchevsky and Hindman[9]. In addition to pentavalent uranium, the polarography of tetravalent uranium was also studied by the latter authors. Strubl's[13] observations on the reduction of uranyl carbonate complex to uranium(IV) and uranium(II) were attributed by Harris and Kolthoff[4] to successive one electron changes i.e., the degradation to -5 and -4 states. Ballenger[1] has reported recently the technique of polarographic determination of uranium in atmosphere.

All the procedures described so far are subject to interference by molybdenum as the half-wave potentials characteristic of these elements are not sufficiently apart and therefore a suitable common supporting electrolyte for a polarographic separation of molybdenum and uranium

has not been so far suggested. A review of the available literature, however, indicated the possibility of separating these two elements in their pentavalent states. Experiments were therefore carried out to find out a common supporting electrolyte, which may yield well defined waves for both the elements in this oxidation state. Hydrazine sulphate proved to be one which served the dual purpose, first as a reductor to bring down the elements to molybdenum(V) and uranium(V) state and then as a supporting electrolyte. Preliminary observations revealed two well separated and fully defined waves for each of the elements under appropriate operative conditions.

The present communication outlines these conditions and describes in some detail a rapid procedure for the simultaneous determination of molybdenum and uranium in presence of hydrazine sulphate.

Experimental. The current voltage curves were obtained with a Leeds and Northrup Type E Electrochemograph. The single compartment cell used for electrolytic reduction was connected to the reference electrode (S.C.E.) through an agar-bridge and all polarograms were recorded at $25° \pm 0.1°$ C. The capillary constants were determined in distilled water with open circuit. A typical value of $m^{2/3} t^{1/6}$ was 2.342 with $m = 2.7428$ m · gm/sec; $t = 3.0$ sec.

Stock solution of ammonium molybdate was prepared by dissolving a weighed quantity of the "Baker Analysed" sample in distilled water and its molybdenum content was checked gravimetrically by oxine method[14a].

B.D.H. sample of uranyl acetate was dissolved and standardised by cupferron procedure[14b]. Other chemicals used during the investigations were of laboratory reagent grade.

Characteristics of Polarographic Waves

Preliminary current voltage curves were recorded with 0.16 M hydrazine sulphate and an adequate quantity of uranium solution. The p_H of the solutions was varied by the addition of potassium hydroxide or dilute sulphuric acid. Uranium solution when mixed up with hydrazine sulphate changes its colour to yellowish green indicating its conversion to the lower valence state. The polarogram of this solution revealed a stepwise reduction comprising of two waves. While the first wave was well defined over a p_H range 0.5 to 4, the second wave appeared at a far off negative potential and remained ill-defined at a $p_H < 2$. It was also washed off in more alkaline solutions and was fully developed and well defined at $p_H \approx 3.0$. Increase in acidity of the solution shifted the half-wave potentials of both the waves towards more positive values (cf. Table 1). Using the same concentration of uranium(VI) a duplicate experiment was carried out in which uranium(VI) was reduced to uranium(IV) by pure aluminium dust. The p_H of this solution was adjusted to ≈ 3.0 and the polarogram was recorded. The $E_{1/2}$ and the wave height of this polarogram were identical to the second wave mentioned above. It may therefore be concluded that the first wave results from

the reduction of uranium(V) to uranium(IV) and the second wave which was also of the same height as that of the first corresponds to a further one electron reduction to uranium(III).

Molybdenum(VI) solution, when mixed up with hydrazine sulphate under the usual condition, changed into molybdenum blue of indefinite composition. Preliminary experiments showed that at higher acidity hexavalent molybdenum tended to change over to pentavalent state. In presence of sulphuric acid this reduction did not proceed to completion even after 15 hours. However, in 3—4 M hydrochloric acid the change to molybdenum(V) occurred within 10 minutes. It was also observed that no special precautions were necessary to preserve this solution in the pentavalent state within the time limit of recording the polarograms. To ascertain that the reduction carried out by using hydrazine was quantitative, the wave heights of the polarograms recorded at p_H 1 for an aliquot of molybdenum(V) solution obtained by this procedure and that of a corresponding molybdenum(VI) solution treated with mercury and hydrochloric acid were compared. Since the wave heights obtained under the conditions were equal, it was concluded that molybdenum(VI) is reduced quantitatively to molybdenum(V) with hydrazine in 3—4 M hydrochloric acid. The half-wave potentials and the nature of the waves of quinquivalent molybdenum was very much dependent on the p_H of the solution. Lower acidity of solution yielded two waves of which the first was poorly defined and may probably be due to a partial aerial oxidation of molybdenum(V). At lower p_H both the waves shifted towards positive potentials (cf. Table 2). In absence of sulphate ions, i.e., when the polarographic reduction was carried out only in presence of hydrazine hydrochloride alone, both the waves were ill-defined.

Table 1
Effect of p_H on Uranium (1.81 mM) Polarograms

S. No.	p_H of solutions	$E_{1/2}$ versus S.C.E.	
		1st wave	2nd wave
1	0.5	— 0.23	not fully defined
2	1.0	— 0,23	
3	1.5	— 0.26	
4	2.0	— 0.265	— 1.11
5	3.0	— 0.29	— 1.13
6	4.0	— 0.3	not developed
7	4.5	— 0.3	not developed

Table 2. *Effect of p_H on Molybdenum Polarograms*

S. No.	p_H of solution	$E_{1/2}$ versus S.C.E.	Remarks
1	3.5	—	(i) pre-wave develops at and beyond p_H 2.0
2	3.0	— 0.75	
3	2.0	— 0.66	(ii) wave is washed off beyond p_H 3.0 as the precipitation occurs
4	1.0	— 0.58	
5	0.5	— 0.45	

The half-wave potential of the first wave of the uranium polarograms was constant and independent of hydrazine sulphate concentration in between 0.04 M to 0.16 M; the second wave was, however, deformed at and below 0.08 M hydrazine (Table 3).

The slightly larger height of the second wave of uranium indicated either an irreversible reduction or a contribution by the migration current to the magnitude of the actual wave. The addition of potassium chloride or potassium sulphate to the supporting electrolyte did not affect the wave height in any way and thus showed that it was not due to migration current. The addition of potassium sulphate shifted the $E_{1/2}$

Table 3. *Effect of Supporting Electrolyte's Concentration and the Presence of Potassium Chloride and Potassium Sulphate on Uranium (1.81 mM) Polarograms*

S.No.	Supporting electrolyte's concentration	$E_{1/2}$ versus S.C.E.	
		1st wave	2nd wave
1	0.16 M	— 0.30	— 1.13
2	0.16 M—KCl	— 0.29	— 1.13
3	0.16 M—K_2SO_4	— 0.31	— 1.15
4	0.12 M	— 0.29	— 1.13
5	0.08 M	— 0.29	deformed
6	0.04 M	— 0.29	deformed

(p_H of solutions 3.0)

Table 4. *Effect of Supporting Electrolyte's Concentration on Molybdenum (2.24 mM) Polarograms*

S.No.	Supporting electrolyte's concentration	$E_{1/2}$ versus S.C.E.
1	0.16 M	— 0.57
2	0.16 M—KCl	— 0.58
3	0.12 M	— 0.55
4	0.08 M	— 0.53
5	0.04 M	— 0.52

(p_H of solutions 1.0)

of the consecutive cathodic waves towards more negative potentials indicating greater stability of the complex in the media.

The molybdenum wave shifted to more positive potentials when the concentrations of hydrazine were less than 0.08 M indicating thereby the formation of various complexes of molybdenum(V). The half-wave potential was, however, independent of the hydrazine concentration above 0.08 M (cf. Table 4).

Forward and reverse polarograms of 1.81 mM uranium and 2.24 mM molybdenum solutions were recorded in 0.16 M hydrazine sulphate. The half-wave potentials calculated from each wave by taking the average of the two $E_{1/2}$ values were

(i) Uranium 1st wave — 0.26 V
2nd wave — 1.10 V both at p_H 3.0
(ii) Molybdenum(V) — 0.54 V at p_H 1.0

The log. plots of the polarograms were also drawn according to equation:

$$E_{d \cdot e} = E_{1/2} - \frac{0.059}{n} \log \frac{i}{i_d - i}.$$

The experimental points for the first wave of uranium and also the points obtained for molybdenum yield straight lines which prove the

reversibility of the reactions (see Fig. 2). The slopes of 0.065 volt of uranium and 0.085 volt of molybdenum suggest the reduction due to only one

Table 5. *Diffusion Current Constants of Uranium*

S. No.	Uranium mM	i_d microamps	$I = \frac{i_d}{Cm^{2/3}t^{1/6}}$
1	0.45	2.5	2.36
2	0.68	4.50	2.81
3	0.90	6.00	2.83
4	1.13	7.25	2.73
5	1.35	9.60	2.83
6	1.58	10.50	2.83
7	1.81	12.25	2.83
8	2.26	15.25	2.83
9	2.71	18.00	2.82
10	3.16	21.00	2.83
		Mean	2.82 ± 0.01

Table 6. *Diffusion Current Constant of Molybdenum(V)*

S. No.	Millimolar molybdenum	Diffusion current	$I = \frac{i_d}{Cm^{2/3}t^{1/6}}$
1	0.28	1.85	2.82
2	0.56	3.75	2.82
3	0.84	5.50	2.80
4	0.12	7.50	2.82
5	1.40	9.25	2.81
6	1.68	11.00	2.78
7	1.96	13.00	2.82
8	2.24	14.70	2.80
9	2.80	18.5	2.81
10	3.36	22.25	2.81
11	3.92	26.12	2.82
		Mean	2.80 ± 0.02

electron transfer i.e., U^{V} to U^{IV} and Mo^{V} to Mo^{IV} respectively. The log plot for the second wave of uranium does not, however, form a straight line and indicates that the reduction may be irreversible but its height

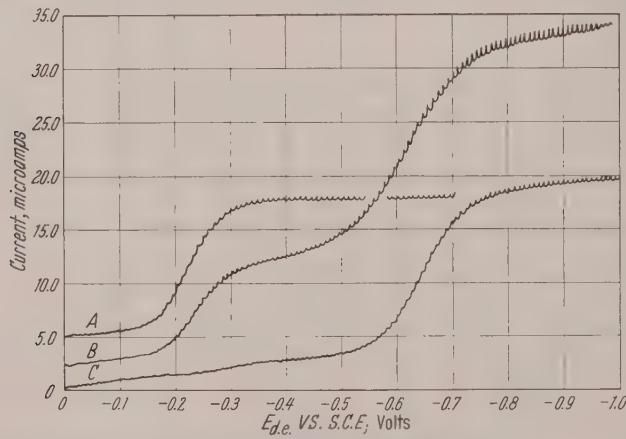


Fig. 1. Polarographic waves of uranium(V) and molybdenum(V). Hydrazine conc. 0.16 M; recorder damping 2.0; recorder sensitivity 50 μA; p_H of solutions 1.0; temp. 25° C ± 0.1°; drop time 3.0 sec. *A* uranium (1st wave) 1.81 mM; *B* uranium (1.13 mM) + molybdenum (2.8 mM); *C* molybdenum 2.24 mM

being the same as of the first wave, it is likely that it involves only one electron transfer and uranium(IV) is reduced to uranium(III).

The second wave attributed to the reduction of uranium(IV) to uranium(III) is ill defined at p_H 1.0 (vide infra) at which the molyb-

denum waves are well defined. Taking advantage of only the first wave of uranium, the probability of its separation from molybdenum was therefore studied.

The diffusion current versus concentration calibration curves were drawn for molybdenum(V) and only for the first wave of uranium after making the necessary corrections for the residual current. The diffusion current constants calculated from polarograms using different concentrations of uranium suggest that the wave is diffusion controlled (cf. Table 5). The values of I were also calculated for molybdenum and are compiled in Table 6.

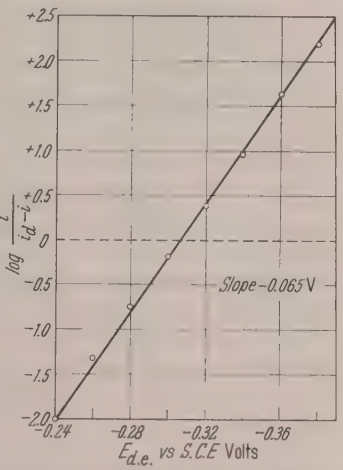


Fig. 2. Log. plot of uranium reduction in 0.16 M hydrazine; p_H of solution 3.0; recorder damping 2.0

In mixed solutions of both the elements in the pentavalent state, the wave due to uranium(V) precedes that of molybdenum(V) by over 0.35 V (approx.) and both the waves are excellently developed (Fig. 1, 2).

Recommended Procedure. For analysing the mixed solutions having unknown quantities of uranium and molybdenum, adjust the acidity of the solution between 3—4 M hydrochloric acid, and add small quantities of hydrazine hydrochloride till the solution acquires the brownish red colour. Then raise the hydrazine content of the solution upto 0.16 M (approx.) in terms of hydrazine sulphate and adjust the p_H to 1.0. (Alternatively hydrazine hydrochloride in place of hydrazine sulphate can also be used provided sulphate ions are sufficiently added in terms of dilute sulphuric acid for adjusting the p_H as afore mentioned.) The solution is then polarographed and the concentration of molybdenum and uranium is determined by refering to their calibration curves.

Table 7. *Estimation of Uranium and Molybdenum*

S.No.	Uranium added mM	Uranium found mM	Molybdenum added mM	Molybdenum found mM
1	0.45	0.45	3.64	3.64
2	0.68	0.70	3.08	3.10
3	1.13	1.13	2.80	2.75
4	1.58	1.58	2.24	2.24
5	1.81	1.81	1.40	1.41
6	2.48	2.44	1.12	1.07
7	2.93	2.93	0.28	0.30

The results obtained by the procedure are returned in Table 7.

Acknowledgement. The authors are deeply indebted to Prof. S. S. Joshi for his interest throughout the progress of the work. Our grateful thanks are also due to Prof. G. B. Singh, Head of the Chemistry Department for providing facilities. Financial aid to one of the authors (J.P.S.) in the form of a Senior Research Scholarship by the Government of India is also acknowledged.

References

[1] Ballenger, H. F.: U. S. Govt. Pub., A.E.C.D. - 2065. — [2] Byrne, J. J., M. K. Larsen and J. L. Pflug: Analyt. Chemistry **31**, 942 (1959); cf. Z. analyt. Chem. **173**, 240 (1960). — [3] Harris, W. E., and I. M. Kolthoff: J. Amer. chem. Soc. **67**, 1484 (1945). — [4] Harris, W. E., and I. M. Kolthoff: J. Amer. chem. Soc. **69**, 446 (1947). — [5] Herasymenko, P.: Chem. Listy **19**, 172 (1925); Trans. Faraday Soc. **24**, 272 (1928). — [6] Kern, D. M. H., and E. F. Orlemann: J. Amer. chem. Soc. **71**, 2102 (1949). — [7] Kolthoff, I. M., W. E. Harris and G. Matsuyama: J. Amer. chem. Soc. **66**, 1782 (1944); cf. Z. analyt. Chem. **129**, 287 (1949). — [8] Krans, K. A., F. Nelson and Johnson: J. Amer. chem. Soc. **71**, 2096 (1949). — [9] Kritchevsky, E. S., and J. C. Hindman: J. Amer. chem. Soc. **71**, 2096 (1949). — [10] Main, A. R.: Analyt. Chemistry **26**, 1507 (1954); cf. Z. analyt. Chem. **147**, 134 (1955). — [11] Rodden, C. J.: ed., Analytical Chemistry of the Manhattan Project, National Nuclear Energy Series, Division VIII, Vol. I, Chapt. I, McGraw Hill, New York, 1950. — [12] Sill, C. W., and H. E. Peterson: Analyt. Chemistry **24**, 1175 (1952); cf. Z. analyt. Chem. **143**, 306 (1954). — [13] Strubl, R.: Collect. czechoslov. chem. Commun. **10**, 466 (1938). — [14] Vogel, A. I.: A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis, Longmans, Green & Co., 1953. a) p. 441, b) p. 471.

Dr. G. S. Deshmukh, Chemistry Department, Banaras Hindu University, Varanasi-5 (India)

Aus dem Laboratorium für analytische Chemie der Universität Amsterdam (Holland)

Die Anwendung von Kaliummanganat in der quantitativen Analyse

VI.* Die Bestimmung von Ameisensäure und die Analyse von Ameisensäure-Oxalsäure-Essigsäuregemischen

Von

H. L. Polak

(Eingegangen am 2. April 1960)

Durch Permanganat wird Ameisensäure in neutraler Lösung bei Raumtemperatur fast vollständig zu CO_2 und H_2O abgebaut[2]. Stamm[5] konnte diese Oxydation rasch und direkt durchführen, indem er nur den schnellen Übergang $MnO_4^- \rightarrow MnO_4^{2-}$ benutzte. Issa[3] gelang es, Formiat bei niedriger Laugekonzentration potentiometrisch mit Permanganat zu bestimmen. In saurer Lösung verläuft die Oxydation mit Permanganat nur sehr langsam[2].

---

* V. Mitteilung: Polak, H. L., u. G. den Boef: diese Z. **175**, 265 (1960).

Untersuchungen über die Bestimmung von Ameisensäure mit Manganat in alkalischer Lösung liegen bisher nicht vor. Wegen des langsamen Oxydationsverlaufes muß bei höherer Temperatur gearbeitet werden. Dies ist möglich, weil nach unseren früheren Versuchen[4] alkalische Manganatlösungen selbst bei 60 °C überraschend titerbeständig sind, auch wenn die Lösungen Permanganat, MnO_2 oder Tellursäure enthalten. Wir berichten im folgenden über die Ergebnisse der Formiatbestimmungen mit Manganat nach 3 verschiedenen Arbeitsweisen, nämlich

A. Versetzen mit Manganatüberschuß in alkalischem Medium, Erwärmen auf 60°C und jodometrische Rücktitration in saurer Lösung.

B. Arbeitsweise wie unter A., jedoch Zusatz von Permanganat gegen Ende der Oxydation.

C. Versetzen mit Manganatüberschuß in Anwesenheit von Tellursäure, Erwärmen auf 60 °C und Rücktitration des Manganatüberschusses mit Arsen(III)-lösung in alkalischem Medium.

Aus den Versuchen geht hervor, daß die quantitative Oxydation der Ameisensäure unter Aufnahme von 1 Atom Sauerstoff verläuft: $HCOOH + O \rightarrow CO_2 + H_2O$.

Experimenteller Teil

Die Ameisensäurelösung wurde hergestellt aus „Formic Acid Analar" 98—100%. Der Gehalt wurde alkalimetrisch bestimmt.

Über die benötigten Reagentien ist schon berichtet worden[1]. Alle Lösungen wurden mit doppelt dest. Wasser angesetzt[4].

Arbeitsweise A. Es wurden Versuche mit etwa 40 und etwa 4 mg Ameisensäure angestellt.

Im ersten Fall versetzte man 25 ml 0,035 m Ameisensäure in einem Jodierungskolben mit so viel festem Alkalihydroxyd, daß die Lösung 1 m bis 3 m alkalisch war, fügte 250 mg K_2MnO_4 zu, erwärmte auf 60 °C und hielt 0,75—1,5 Std bei dieser Temperatur. Nach dem Abkühlen wurde mit Kaliumjodid versetzt, mit Schwefelsäure angesäuert und das freigemachte Jod mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung titriert. — Die Bestimmung der 10mal kleineren Mengen Ameisensäure (5 ml 0,0174 m Lösung) erfolgte ähnlich, nur arbeitete man in 2 m KOH-Lösung, fügte 30 mg K_2MnO_4 zu und erwärmte 1—3 Std auf 55°C.

Die Blindproben wurden meist mit weniger Manganat ausgeführt als die Analysenproben, nämlich mit nur so viel Manganat, daß die Thiosulfatverbrauche bei der Rücktitration für die Analysen- und Blindproben ungefähr gleich groß waren. Wir überzeugten uns aber, daß auch bei Anwendung der gleichen Mengen Manganat in Analysen- und Blindproben ebensogute Resultate erhalten werden. Dies gilt auch für die unter B und C angegebenen Arbeitsweisen.

In Tab. 1 sind die Ergebnisse einer Reihe von Ameisensäurebestimmungen nach der Arbeitsweise A zusammengestellt. Die Versuche Nr. 1 und 2 zeigen, daß in 1 m und 3 m KOH-Lösung gleich genaue Resultate erhalten werden. Parallelversuche in 1 m und 3 m NaOH-Lösung (in der Tabelle nicht angeführt) liefern vollkommen übereinstimmende Resultate. Die Erhitzungsdauer kann in den Grenzen 0,75—3 Std geändert werden,

ohne die Analysenergebnisse zu beeinflussen (Verss. 3, 4, 5). Bei 0,5stündigem Erhitzen waren bei der Bestimmung von 43,05 mg Ameisensäure die Resultate etwas zu niedrig (Fehler $-0{,}5\%$). In den Versuchen 4 sind die Analysen- und Blindproben mit den gleichen Manganatmengen (je 30 mg) durchgeführt, in den Versuchen 5 sind für die Analysenproben 33 mg, für die Blindproben 24 mg Manganat angewendet worden. Unterschiede in den Zahlenergebnissen sind dabei nicht festzustellen.

Tabelle 1. *Bestimmung von Ameisensäure nach Arbeitsweise A*

Nr.	Ameisensäure vorgelegt mg	Ameisensäure gefunden mg	Fehler %	Bemerkungen
1	43,05	43,01; 43,01; 43,08	−0,1; −0,1; +0,1	3 m KOH-Lösung; 1 Std bei 60° C
2	43,05	43,01; 43,09; 43,04	−0,1; +0,1; −0,2	1 m KOH-Lösung; 1 Std bei 60° C
3	43,05	42,99; 43,01; 42,94	−0,2; −0,1; −0,3	3 m KOH-Lösung; 0,75 1, 1,5 Std bei 60° C
4	4,155	4,165; 4,151; 4,131	+0,2; −0,1; −0,5	2 m KOH-Lösung; 1, 2, 3 Std bei 55° C
5	4,155	4,163; 4,139; 4,150	+0,2; −0,4; −0,1	2 m KOH-Lösung; 1, 2, 3 Std bei 55° C

Die Ameisensäurebestimmung nach der Arbeitsweise A ist also sehr genau möglich, ohne daß bestimmte Versuchsbedingungen ängstlich eingehalten werden müssen.

Arbeitsweise B. Um die Versuchsdauer herabzusetzen, wird gegen Ende der Ameisenoxydation Permanganat zugefügt.

Tabelle 2. *Herabsetzung der Oxydationsdauer durch Zusatz von Kaliumpermanganat*
Vorgelegt 40,15 mg Ameisensäure

Zeitdauer der Erwärmung mit 200 mg K_2MnO_4 min	Weitere Erwärmungszeit nach Zusatz von 5 ml 0,02 m $KMnO_4$-Lösung min	Gefunden mg Ameisensäure	Fehler %
30	13	40,15	0
25	13	40,15	0
20	13	40,11	−0,1
25	5	40,19	+0,1
15	10	40,11	−0,1
10	5	39,41	−1,9

Man erhitzt zunächst wie unter A in alkalischem Medium mit Manganat, gibt nach einer bestimmten Zeit 5 ml 0,02 m Permanganatlösung zu und hält dann nochmals eine Zeit auf 60° C.

Tab. 2 enthält einige Versuchsergebnisse.

Aus Tab. 2 geht hervor, daß Ameisensäure in 0,5 Std sehr genau bestimmt werden kann, nämlich durch Erwärmung mit Manganat während 25 min auf 60 °C, darauf Zusatz von Permanganat und 5—10 min weitere Erwärmung.

Es ist nicht richtig, gleich mit einem Gemisch von Manganat und Permanganat anzufangen, weil dann das Permanganat sofort zu Manganat reduziert wird.

Arbeitsweise C. Eine Lösung von 16 mg Ameisensäure in 10 ml Wasser wird mit soviel KOH versetzt, daß die Lösung die gewünschte Alkalität 1 m bis 3 m erreicht. Darauf werden 120 mg Manganat und 100 mg H_2TeO_3 zugefügt und während 1 Std wird auf 60° C erwärmt. Dann gibt man nochmals 100 mg H_2TeO_4 zu und bestimmt den Manganatrest potentiometrisch mit 0,02 m Arsenitlösung.

Eine Blindprobe wird auf ähnliche Weise mit 60 oder 120 mg K_2MnO_4 in 10 ml Lauge durchgeführt.

Die Ergebnisse dieser Experimente sind in Tab. 3 wiedergegeben.

Tabelle 3. *Bestimmung von Ameisensäure durch Rücktitration mit Arsen(III)*

Zeitdauer in Std	1 m KOH-Lösung Ameisensäure vorgelegt mg	gefunden mg	Fehler %	3 m KOH-Lösung Ameisensäure vorgelegt mg	gefunden mg	Fehler %
1	16,05	16,05	0,0	16,05	—	—
1,5	16,05	16,05	0,0	16,05	16,05	0,0
2	16,05	16,07	+0,1	16,05	16.02	−0,2
2,5	16,05	16,10	+0,3	16,05	16,01	0,2

Auch in diesem Falle ist es also möglich, die Bestimmungen mit großer Genauigkeit durchzuführen.

Analyse der Gemische von Ameisensäure, Essigsäure und Oxalsäure

Bekanntlich wird Oxalsäure in alkalischem Medium von Permanganat nicht angegriffen, während Essigsäure diesem Oxydans gegenüber auch in saurer Lösung stabil ist. Wir haben uns überzeugt, daß diese Stoffe in alkalischem Medium auch von Kaliummanganat bei Erwärmung auf 60° C während 1 Std nicht oxydiert werden. Nach dem Ansäuern oxydiert der Manganatüberschuß die Oxalsäure zu Kohlensäure.

Dieses Verhalten der 3 Säuren ermöglicht die quantitative Bestimmung von Ameisensäure, Oxalsäure und Essigsäure nebeneinander.

Analyse von Gemischen von Ameisensäure und Oxalsäure. 10 ml einer Lösung, die etwa 0,055 m an Oxalsäure und etwa 0,055 m an Ameisensäure war, werden in alkalischem Medium während 1 Std mit 225 mg K_2MnO_4 auf 60° C erwärmt, mit Schwefelsäure versetzt und gekühlt. Nach 5 min wird Kaliumjodid zugefügt und mit 0,1 n Thiosulfatlösung titriert.

Unter diesen Verhältnissen werden die beiden Komponenten völlig zu CO_2 und H_2O oxydiert.

Weitere 10 ml der zu untersuchenden Lösung werden in alkalischer Lösung mit 120 mg K_2MnO_4 während 1 Std auf 60°C erwärmt und nach Abkühlung mit 0,02 m Arsenitlösung in Anwesenheit von Tellursäure rücktitriert. Diesmal wird nur die Ameisensäure oxydiert.

Analyse von Gemischen von Ameisensäure, Oxalsäure und Essigsäure. Da Essigsäure bei den oxydimetrischen Bestimmungen mit Kaliummanganat nicht stört, können Oxalsäure und Ameisensäure wie vorstehend angegeben festgestellt werden. Essigsäure kann dann durch eine alkalimetrische Titration des Gemisches ermittelt werden.

Die Ergebnisse einer Anzahl Analysen sind in Tab. 4 wiedergegeben.

Tabelle 4. *Analyse von Gemischen von Oxalsäure, Ameisensäure und Essigsäure*

Ameisensäure		Fehler	Oxalsäure		Fehler	Essigsäure		Fehler
vorgelegt mg	gefunden mg	%	vorgelegt mg	gefunden mg	%	vorgelegt mg	gefunden mg	%
16,05	15,97	−0,5	70,30	70,17	−0,2	—	—	—
16,05	15,97	−0,5	70,30	70,78	+0,7	—	—	—
16,05	16,00	−0,3	70,30	69,88	−0,6	71,9	73,5	+0,8
16,05	16,00	−0,3	70,30	70,19	−0,2	71,9	72,4	+0,7

Es ist also möglich, Gemische von Ameisensäure und Oxalsäure bzw. Ameisensäure, Oxalsäure und Essigsäure mit ziemlich große Genauigkeit nebeneinander zu bestimmen.

Natürlich können Gemische von Ameisensäure und Oxalsäure mit anderen gegen Oxydation stabilen Säuren in gleicher Weise analysiert werden.

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß Ameisensäure bei höherer Temperatur (60°C) von Kaliummanganat in 1 Std quantitativ oxydiert wird.

Die für die Analyse benötigte Zeit kann durch Zusatz von Kaliumpermanganat gegen Ende der Reaktion verkürzt werden.

Da Oxalsäure nicht in alkalischer Lösung und Essigsäure überhaupt nicht von Kaliummanganat angegriffen wird, können Ameisensäure, Oxalsäure und Essigsäure nebeneinander bestimmt werden.

An dieser Stelle möchte ich danken: Prof. Dr. W. van Tongeren für sein Interesse an dieser Arbeit, Dr. G. den Boef für die vielen wertvollen Diskussionen, die ich mit ihm führte und Fräulein A. Daalder für die genaue Durchführung vieler Bestimmmungen.

Literatur

[1] Den Boef, G., J. den Boef-Nugteren u. B. van Laar: diese Z. **166**, 422 (1959). — [2] Imhof, J. G.: Diss. Utrecht 1932. — [3] Issa, I. M., H. Khalifa u. M. G. E. Allam: diese Z. **172**, 21 (1960). — [4] Polak, H. L., u. G. den Boef: diese Z. **175**, 265 (1960). — [5] Stamm, H.: Die Reduktion von Permanganat zu Manganat als Grundlage eines neuen Titrationsverfahrens. Akad. Verlag Halle 1937.

H. L. Polak, Laboratorium voor Analytische Scheikunde der Universiteit, Amsterdam, Nieuwe Achtergracht 125 (Holland)

The Institute of Physical and Chemical Research, Tokyo, Japan

Elektronenanalyse eines Fe-Ni-Films

Von
S. Yamaguchi

Mit 5 Textabbildungen

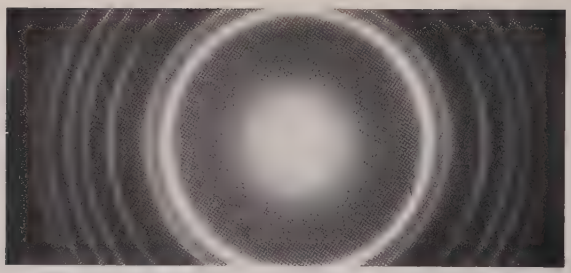
(Eingegangen am 4. April 1960)

Herstellung der Versuchsprobe. Aus einer wäßrigen Fe^{2+}-Ni^{2+}-Lösung wurde eine Metallschicht auf einen Goldfilm durch Elektrolyse niedergeschlagen. Die Elektrolytlösung war ein Gemisch gleicher Volumina 4 Gew.-%iger Lösung von Mohrschem Salz und 3 Gew.-%iger Lösung von $NiSO_4 \cdot 7\,H_2O$. Die beiden Kationen waren also in ungefähr gleicher Ionenzahl vorhanden. Wegen der Bedingungen der Elektrolyse sei auf das Werk von Gray[2] verwiesen.

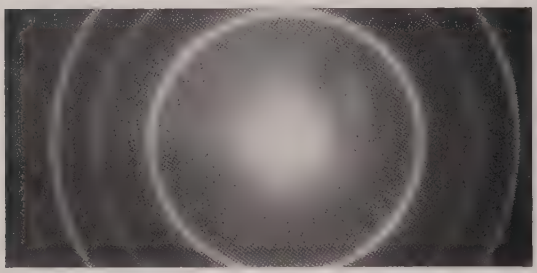
Der erhaltenene Eisen-Nickel-Goldfilm wurde in eine wäßrige etwa 10%ige KCN-Lösung getaucht, um die Goldschicht aufzulösen und damit den Fe-Ni-Film zu isolieren. Dieser etwa 5×5 mm große und ungefähr 10 μ dicke Film diente als Versuchsprobe. In dem Film befanden sich viele Poren ($\sim$0,05 mm $\varnothing$), die von den Elektronen durchstrahlt werden konnten.

Ergebnisse der Interferenz. Als ein Elektronenstrahl (Durchmesser des Elektronenbündels etwa 0,1 mm) an verschiedenen Stellen durch den Probefilm gesandt wurde, ergab sich nicht immer ein einziges Beugungsbild. Dies deutet schon darauf hin, daß der betreffende Film nicht homogen ist. Die aufgenommenen typischen Bilder sind in Abb. 1 a, 1 b und 1 c wiedergegeben. In Abb. 1 a sieht man die Ringe, die dem Eisen- und Nickelgitter entsprechen. Nach der Intensität der Beugungsringe auf Abb. 1 a sind die Mengen Eisen und Nickel etwa gleich. In Abb. 1 b treten aber die für Eisen charakteristischen Ringe hervor, während in Abb. 1 c die Ringe des Nickels gegenüber denen des Eisens überwiegen.

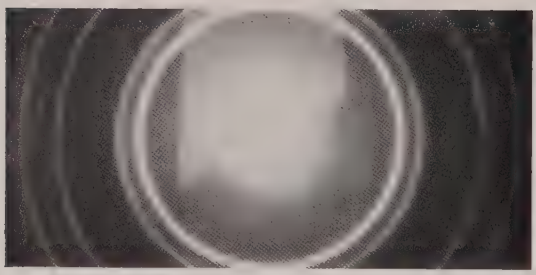
Magnetoanalyse. Der Magnetismus des in Frage kommenden Filmes ließ sich nach dem Doppelbelichtungsverfahren bei Beugung untersuchen, das der Autor in früheren Arbeiten eingehend beschrieben hatte[4]. Man magnetisierte die Filmprobe dadurch, daß man ein kleines Magnetchen an die Kante des Films anziehen ließ. Um die sich durch diese magnetisierte Probe ergebende Verschiebung des Einfallichtes (ΔZ) zu ermitteln, wurde ein Doppelbild mit der Probe und mit einem nicht ferromagnetischen Goldfilm aufgenommen. Typische Doppelbilder aus verschiedenen Stellen der Probe sind in Abb. 2 und 3 wiedergegeben. Nach der Intensität der Beugungsringe entspricht Abb. 2 einer eisenreicheren, Abb. 3 einer nickelreicheren Stelle der Probe. Die Ringexzentrizität, die sich bei diesen beiden Doppelbildern findet, gestattet ohne weiteres die Abschätzung von ΔZ[4].



a



b



c

Abb. 1 a—c. Beugungsbilder des Fe-Ni-Films. a Mengenverhältnis Fe : Ni ungefähr 1 : 1; b Bild aus einer eisenreicheren Stelle des Films; c Bild aus einer nickelreicheren Stelle des Films

Die Ringexzentrizität in Abb. 2 ist größer als die in Abb. 3. ΔZ ist proportional der magnetischen Induktion B an der entsprechenden Stelle der Probe,

$$\Delta Z = k \cdot B, \tag{1}$$

wobei für die Konstante k der Ausdruck gilt $k = e\lambda Ll/h$ (über die physikalische Bedeutung der Buchstaben vgl.[4]). Bei den vorliegenden

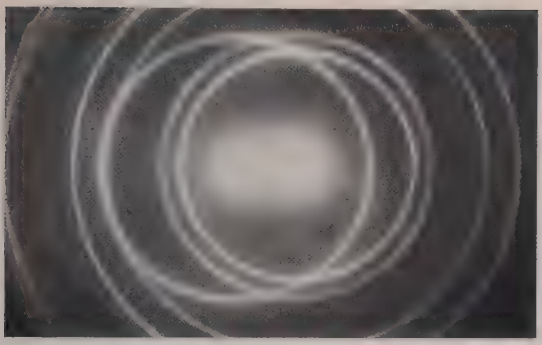


Abb. 2. Doppelbild der magnetisierten Probe mit einem Goldfilm. Wellenlänge: 0,0327 Å. Kameralänge: 495 mm. Positiv in 2,3facher Vergrößerung

Abb. 3. Doppelbild aus einer nickelreicheren Stelle an der Probe. Exzentrizität ist kleiner als die in Abb. 2

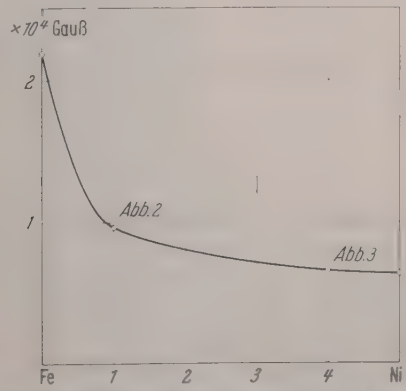


Abb. 4. Abhängigkeit der Induktion vom Mengenverhältnis von Fe und Ni. Die Sättigungsinduktionen von Fe und Ni sind 22000 und 6100 Gauß (vgl.[1])

Versuchen sind einzusetzen $e = 1{,}6 \cdot 10^{-20}$ emE, $h = 6{,}6 \cdot 10^{-26}$ erg. sec, $\lambda = 0{,}0327$ Å, $L = 495$ mm und $l = 10\,\mu$. In den Abb. 2 und 3 mißt man $\Delta Z = 0{,}39$ cm und 0,26 cm. Man erhält also nach Gl. (1) $B = 9600$ und 6400 Gauß für Abb. 2 und 3.

Diese gemessenen B-Werte sind in Abb. 4 in Abhängigkeit vom Mengenverhältnis Fe und Ni angegeben. Das Mengenverhältnis wurde nach der Intensität der Beugungsringe abgeschätzt. In den Abb. 2 und 3 ergeben die Schätzungen Fe:Ni $\simeq$ 4:1 und 1:4.

Diskussion. Eisen und Nickel bilden einen ununterbrochenen Mischkristall erst nach einem sehr verlängerten Anlassen, da die Diffusions-

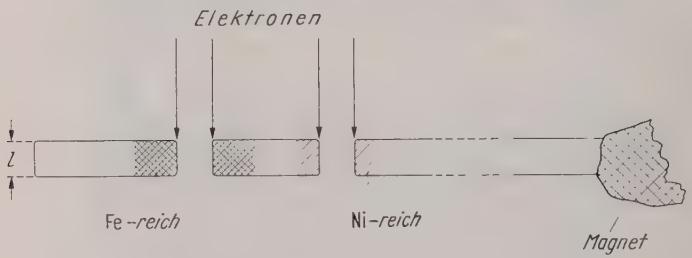


Abb. 5. Struktur des nicht homogenen Fe-Ni-Films

geschwindigkeit dabei sehr gering ist[3]. Auch nach unseren experimentellen Ergebnissen ist der untersuchte Fe-Ni-Film in der Tat ein mechanisches Gemenge, das beträchtliche Ungleichheiten aufweist. Dieser Aufbau des Filmes ist in Abb. 5 veranschaulicht.

Zusammenfassung

Die Inhomogenität eines elektrolytisch abgeschiedenen Fe-Ni-Films läßt sich mit Elektronen sowohl kristallographisch als auch magnetoanalytisch nachweisen. Der Film ist ein mechanisches Gemenge, das aus Eisen- und Nickelkriställchen besteht. Die Mengenverhältnisse der beiden Bestandteile im Film sind örtlich sehr verschieden.

Literatur

[1] Bozorth, R. M.: Ferromagnetism, S. 870, Bell Labs. Series (1956), D. van Nostrand Co., Princeton, USA. — [2] Gray, A. G.: Modern Electroplating, S. 271, 299, John Wiley & Sons, Inc. New York, Chapman & Hall, Ltd., London 1953. — [3] Owen, E. A., u. Y. H. Liu: J. Iron Steel Inst. **163**, 132 (1949). — [4] Yamaguchi, Sh.: diese Z. **165**, 105 (1959). — Yamaguchi, Sh., u. T. Hori: diese Z. **167**, 193 (1959).

Shigeto Yamaguchi, Institute of Physical and Chemical Research, 31 Kamifuji (Hongo), Tokyo, Japan

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Literatur. H. Roth, *Quantitative organische Mikroanalyse.* Siebente, vollkommen neu bearbeitete und erweiterte Auflage des Pregl-Roth. XIII, 361 Seiten mit 115 Textabbildungen. Springer-Verlag, Wien. 1958. Preis Ganzleinen 48,— DM.

Die Vielzahl der im letzten Jahrzehnt entwickelten neuen Mikromethoden auf dem Gebiete der quantitativen organischen Mikroanalyse haben es notwendig gemacht, die neue Auflage des Pregl-Roth[1] völlig neu zu gestalten. Die Preglschen Methoden werden wegen ihrer nach wie vor überragenden Bedeutung ausführlich behandelt. Mit den Grundkenntnissen, die hier vermittelt werden, kann der Lernende sich leicht die erforderliche Sicherheit in sämtlichen Einzelheiten der Mikroanalyse aneignen. Die Kapitel „Hilfsgeräte für die Mikroanalyse", „Bereitung von Maßlösungen für Mikrotitrationen" und „Vorbereiten der Substanzen für die Analyse" sind neu eingefügt worden. In diesen Kapiteln werden grundsätzliche Dinge über dauernd benötigte Geräte und viel benutzte Titrierlösungen der Beschreibung der eigentlichen Analysen vorangestellt. Im Kapitel „Bestimmung der Elemente" werden einige überholte Methoden weggelassen und neuere hinzugefügt. Völlig neu geordnet und wesentlich erweitert ist das Kapitel über die „Bestimmung von Atomgruppen". Es enthält nun außer den bisher behandelten Bestimmungen die Bestimmung der C = C-Doppelbindung, der C ≡ C-Dreifachbindung, der Hydroxylgruppe, der Methoxyl- und Äthoxylgruppen nebeneinander, der Propoxyl- und Butoxylgruppe, der Vinyläthergruppe (CH_2 — CHO —), der Carboxylgruppe nach Schöniger, Lieb und Gassner, der Peroxydgruppe nach Roth und Schuster, von Säureanhydrid- und Lactongruppen, der Esterzahl nach Gorbach, von Säureamiden nach Roth und Schuster, von N-Alkylgruppen, primärer Aminogruppen nach Kainz, der Mercapto-(Sulhydryl-)Gruppe, von Dialkylsulfiden und Disulfiden (Thioäthern) nach Roth, der Isocyanat- und Isothiocyanatgruppe nach Roth und der Dithiocarbaminat- und Thiuramdisulfidgruppe nach Roth und Beck. Das Kapitel „Bestimmung physikalischer Konstanten" ist ebenfalls nach neueren Gesichtspunkten überarbeitet worden.

[1] Besprechung der 5. Auflage vgl. diese Z. **129**, 296 (1949).

Margot Zimmermann

Eine elektrische Zündung für die Verbrennung in der Sauerstoff-Flasche nach Schöniger[1] schlagen A. J. Martin und H. Deveraux[2] vor. Hierzu werden in den Schliffstopfen des Verbrennungskolbens 2 Platindrähte mit Zuführungen aus Kupfer eingeschmolzen. Der eine Platindraht ist etwas länger und trägt das Platindrahtnetz. Der zweite Platindraht ist über einen dünnen Glühdraht (aus Platin) mit dem ersten Draht verbunden. — *Arbeitsweise.* Die Probe wird wie üblich in Filterpapier eingewickelt, in das Platindrahtnetz gesteckt und eine Zunge des Filterpapiers an dem Glühdraht festgeklemmt. Der Kolben wird in ein Aluminium-Schutzgehäuse gestellt, das vorne ein Fenster aus Plexiglas besitzt. Die Verbrennung wird von außen her durch Zündung mit einer Batterie eingeleitet.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 123; vgl. diese Z. **150**, 306 (1956). — [2] Analyt. Chemistry **31**, 1932 (1959). E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del. (USA).

G. Kainz

Die Bestimmung von Bor in Borsäureestern beschreiben D. L. Hunter, L. L. Petterson und H. Steinberg[1]. Von allen bekannten Verfahren der Borbestimmung hat sich das in der Silicatanalyse angewandte als Grundlage für die Borbestimmung in Estern am besten geeignet. Die Ester werden entweder mit Natriumcarbonat im Platintiegel oder mit Natriumperoxyd in der Parr-Bombe aufgeschlossen. — *Arbeitsvorschriften. 1. Schmelzverfahren.* Ein Platintiegel (35 ml) wird innen mit einer Schicht geschmolzener Soda durch Schmelzen von 4 g und Schwenken während des Abkühlens bedeckt. 0,5—1,0 g der Probe werden eingewogen und, ohne zu mischen, mit 23 g Soda bedeckt. In einer Muffel wird auf 850° C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Tiegel in einem 500 ml-Erlenmeyer-Weithalskolben mit 100 ml dest. Wasser bedeckt. Werden dann 60 ml konz. Salzsäure entlang der Wandung des bedeckten Kolbens zugegeben, so ist die Schmelze nach wenigen Minuten aufgelöst. Der Säureüberschuß wird bei Anwesenheit von 3 Tr. Methylrotlösung (0,1 g/60 ml Methanol) entweder mit gesätt. Natronlauge oder mit festem Ätznatron beseitigt. Darauf wird die Lösung mit 4 n Salzsäure wieder schwach angesäuert, 10 min schwach gekocht, auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 3 Tr. Methylenblaulösung (0,1 g/100 ml Wasser) versetzt und mit 0,1 n Natronlauge auf den Methylrot-Endpunkt eingestellt (Farbwechsel von Rotviolett nach Grün). Nach Zugabe von 8 Tr. Phenolphthaleinlösung (1 g/100 ml 60%iges Äthanol) und 30 g Mannit wird mit 0,1 n Natronlauge bis zum Phenolphthalein-Endpunkt titriert (Farbwechsel von Grün nach Rotviolett). — Für die *Alkanolaminborate* wird folgendes modifizierte Verfahren empfohlen: Die Einwaage wird in einem Platintiegel mit konz. Salzsäure gerade bedeckt und bleibt über Nacht stehen. Dann wird mit konz. Natronlauge neutralisiert. Nach der Zugabe von Soda wird wie vorher beschrieben verfahren. — Bei beiden Verfahren muß ein Blindwert berücksichtigt werden. — *2.* In der *Parr-Bombe* werden 0,5 g der Probe, 1 g Kaliumperchlorat und 15 g Natriumperoxyd unter der üblichen Vorsicht aufgeschlossen. Der Aufschluß wird in 100 ml Wasser ausgelaugt. Nach Neutralisieren mit konz. Salzsäure, Zugabe von 1 ml 50%iger Natronlauge, Kochen und Filtrieren der Hydroxyde wird die Lösung mit 4 n Salzsäure angesäuert, gekocht und dann wie beim Carbonataufschluß titriert. — Der Carbonataufschluß läßt sich auch für Verbindungen mit B-C- und B-N-Bindungen anwenden.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 523—527 (1959). U.S. Borax Res. Corp., Anaheim, Calif. (USA). R. Ellmer

Zur Bestimmung von Kohlenstoff-14 nach Verbrennung der organischen Substanz zu Kohlensäure gibt E. C. S. Little[1] eine neue Methode an. Man absorbiert das CO_2 in Lauge, fällt mit einer Lösung, die 1 Teil Magnesiumchlorid auf 2 Teile Calciumchlorid enthält, filtriert das entstandene Calciumcarbonat ab und bringt es zur Aktivitätsbestimmung. Wegen des geringen Atomgewichtes des Calciums im Vergleich zu dem des Bariums erhält man eine Empfindlichkeitssteigerung von 1:1,85 ± 0,08 bei der Aktivitätsmessung. Der Zusatz von Magnesiumchlorid verhindert ein gelatinöses Ausfallen des Calciumcarbonates der alkalischen Lösung.

[1] Nature (London) Suppl. 12, **184**, 900 (1959). Univ. Oxford (England).
Klaus Brodersen

Über die Absorption von Kohlendioxyd durch Natronasbest und Natronkalk berichten G. Kainz und L. Hainberger, S. J.[1]. Es wurde gefunden, daß beide Stoffe zur quantitativen Absorption von Kohlendioxyd eine gewisse Menge Wasser benötigen. Ist an der Oberfläche des Präparats nicht hinreichend Wasser vorhanden, so werden geringe Kohlendioxydmengen nicht absorbiert. Diese Erscheinung tritt

oft bei Neufüllung der Absorptionsröhrchen sowie gelegentlich bei der ersten Analyse einer Tagesserie auf. Verff. empfehlen, vor der ersten Analyse einer Tagesserie die Natronasbestschicht in einer Breite von 1—2 cm leicht anzuwärmen, wodurch das im Innern des Präparats befindliche Wasser an die Oberfläche kommt. Bei den folgenden Analysen ist eine Vorbehandlung nicht notwendig, da bei der Absorption von Kohlendioxyd hinreichende Mengen Wasser in Freiheit gesetzt werden.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 870—874. Univ. Wien (Österreich).

H. Garschagen

Aminostickstoffbestimmung. *Mit der Aufklärung der Anomalie von Verbindungen mit aktiven Methylengruppen bei der Aminostickstoffbestimmung nach van Slyke* befassen sich G. Kainz, F. Kasler und H. Huber[1]. Eine wertvolle Hilfe stellte dabei die Analyse der Reaktionsgase dar. Die Reaktion wurde bei verschiedenen Temperaturen und mit verschiedenen Nitritkonzentrationen durchgeführt. Der zur Gasbildung führende Reaktionsablauf konnte weitgehend klargestellt werden. Demnach werden die aktiven Methylengruppen relativ leicht bei 20° C durch salpetrige Säure in Isonitrosoverbindungen übergeführt. Durch die benachbarten elektronenaffinen Gruppen wird eine weitere Reaktion der Isonitrosogruppe mit salpetriger Säure bei 20° C weitgehend gehemmt. Erst oberhalb 40—50° C setzen sich die Isonitrosoverbindungen nach dem Reaktionsschema, das bereits früher[2] für Oxime angegeben wurde, unter Entwicklung von 1 Mol ($N_2 + N_2O$) zur entsprechenden Carbonylverbindung um. Im Detail werden die Reaktionsabläufe bei *Malonsäure, Malonester, Acetessigester* und *Acetylaceton* erörtert.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 875—882. Univ. Wien (Österreich). — [2] Kainz, G., u. H. Huber: Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 51; vgl. diese Z. **171**, 226 (1959/60).

H. Garschagen

Über die anomale Reaktion von Glycin bei der Aminostickstoffbestimmung nach van Slyke berichten G. Kainz, F. Kasler und H. Huber[1]. Es wird wahrscheinlich gemacht, daß sich aus dem Carbeniumkation, das bei der Desaminierung von Glycin entsteht, unmittelbar Methylnitrolsäure bildet. Nitroessigsäure oder Nitromethan kommen als Zwischenprodukte nur in untergeordneter Menge in Betracht. Die Methylnitrolsäure ist Ausgangspunkt für die anomale Reaktion, die in 2 Konkurrenzreaktionen abläuft. Bei der einen Konkurrenzreaktion reagiert die Isonitrosogruppe von Methylnitrolsäure mit salpetriger Säure, wobei 1 Mol ($N_2 + N_2O$) sowie Nitroformaldehyd entstehen. Nitroformaldehyd reduziert salpetrige Säure zu N_2O und N_2 und wird zu Nitroameisensäure oxydiert. Letztere zerfällt unter CO_2-Entwicklung. Die 2. Konkurrenzreaktion ist im Prinzip bereits von A. T. Austin[2] angegeben worden und wird von den Verff. entsprechend den Ergebnissen über den Abbau von Isonitrosoverbindungen modifiziert. Demnach wird Methylnitrolsäure thermisch unter Bildung von Knallsäure und salpetriger Säure zersetzt. Knallsäure lagert Essigsäure an. Dieses Addukt wird von salpetriger Säure unter Entwicklung von N_2 und N_2O zu Ameisensäure zersetzt, Ameisensäure wird in geringer Menge noch zu CO_2 weiteroxydiert.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 883—890. Univ. Wien (Österreich). — [2] J. chem. Soc. (London) **1950**, 149.

H. Garschagen

Die Anomalie des Indols und seiner Derivate unter den Bedingungen der Aminostickstoffbestimmung nach van Slyke wird von G. Kainz und H. Huber[1] an Hand von präparativen Befunden wie folgt erklärt: Bei Einwirkung von salpetriger Säure auf Indol bildet sich 3-Nitrosoindol, das sich mit freiem Indol zu Indolrot polymerisiert. Gleichzeitig lagert sich die Nitrosogruppe zur Isonitrosogruppe um. Diese reagiert nun mit überschüssiger salpetriger Säure unter Entwicklung von

Stickstoff und Distickstoffoxyd. Ist die Stellung 2 und 3 besetzt, so bleibt die anomale Gasentwicklung aus, da sich keine Isonitrosoverbindung bilden kann. Es wurde auch das Verhalten von 3-Methylindol und 3-Indolylessigsäure untersucht und die anomale Reaktion erörtert.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 903–907. Univ. Wien (Österreich).

H. Garschagen

Für eine schnelle, chelatometrische Bestimmung von Phosphat in Milligramm-Mengen *im Anschluß an die Verbrennung nach* Schöniger bewährte sich nach R. Bennewitz und I. Tänzer[1] das Prinzip der Methode von Zavarov u. Mitarb.[2]. Diese Methode eignet sich aber nur bei relativ konzentrierten Lösungen (0,7 m), in verdünnteren Lösungen ist der Umschlag der Rücktitration unscharf. Verff. benutzten nun zur Rücktitration des $MgCl_2$-Überschusses ÄDTA und setzten der Lösung einen gleichen Volumen-Teil Äthanol zu, um eine Lösung von Magnesium aus dem Niederschlag durch das ÄDTA zu verhindern. — *Arbeitsvorschrift.* 20 ml der Lösung, die etwa 5—25 mg Phosphat enthält, werden gegen Methylrot mit Pufferlösung von p_H 10 (70 g NH_4Cl + 570 ml konz. Ammoniak auf 1 l auffüllen) neutralisiert (im Anschluß an die Verbrennung nach Schöniger wird vor der Neutralisation noch kurz aufgekocht), mit 5 ml der Pufferlösung auf p_H 10 gebracht und mit einer Spatelspitze KCN versetzt, um etwa vorhandene Schwermetallspuren zu maskieren. Nach Zugabe einiger Raschig-Ringe und des Indicators Erio-T-Kochsalz (1 g + 300 g NaCl) wird mit 0,02 m $MgCl_2$-Lösung bis zur bleibenden Rotfärbung titriert. Anschließend wird noch etwa 1 ml im Überschuß hinzugegeben und nach Zugabe des gleichen Volumens an 96%igen Äthanols mit 0,02 m ÄDTA-Lösung auf Blau zurücktitriert.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 835—840. VEB Fettchemie, Karl-Marx-Stadt. — [2] Zavarov, G. V., G. A. Žitarev u. N. T. Karabanov: Zavodskaja Laborat. **22**, 650 (1956); vgl. diese Z. **155**, 370 (1957).

R. Hönigschmid-Grossich

Zur schnellen Mikro- und Halbmikrobestimmung von Arsen in organischen Verbindungen empfehlen M. M. Tuckerman, J. H. Hodecker, B. C. Southworth und K. D. Fleischer[1] den Aufschluß mit Chlorsäure. Bei der Halbmikrobestimmung wird das gebildete Arsen(V) nach den Angaben von P. Fleury[2] zu Arsen(III) reduziert und dieses mit Jodlösung titriert. Bei der Mikromethode erfolgt die Bestimmung colorimetrisch als Molybdänblau nach M. Jean[3]. — *Arbeitsweise. Aufschluß der Proben.* Eine Probemenge mit 4—5 mg (Halbmikromethode) bzw. 0,25—0,6 mg Arsen (Mikromethode) wird in einem 250 ml-Schliff-Erlenmeyer-Kolben mit 10 ml 28%iger Chlorsäure[4,5] auf der Heizplatte erhitzt, bis dichte weiße Dämpfe entweichen und die Lösung farblos geworden ist. (Nicht bis zur Trockne dampfen!) Nach Erkalten gibt man 2 ml Wasser zu, neutralisiert mit 10%iger Natronlauge gegen Phenolphthalein und entfärbt dann gerade wieder mit 6 n Salzsäure. — Müssen größere Mengen organischer Substanz zerstört werden, so rechnet man für 1 g Probe etwa 35 ml Chlorsäure. — *Halbmikrobestimmung.* Die neutralisierte Aufschlußlösung wird mit 25 ml 1 n Salzsäure sowie 1 g Natriumjodid versetzt, geschüttelt und mit lose aufgesetztem Stopfen 15 min auf dem Dampfbad erwärmt. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur titriert man mit ~ 0,005 n Natriumthiosulfatlösung das ausgeschiedene Jod, zuletzt unter Zuhilfenahme von 2 ml Stärkelösung, zurück und versetzt dann mit festem Natriumhydrogencarbonat im Überschuß. Anschließend wird mit 0,005 n Jodlösung (gegen arsenige Säure eingestellt) bis zur Blaufärbung titriert. — Zur *Mikrobestimmung* füllt man die neutralisierte Aufschlußlösung in einem 100 ml-

Meßkolben auf und entnimmt 2 ml in ein graduiertes 10 ml-Röhrchen. Man verdünnt zu 7 ml, gibt 2 ml Reagenslösung (siehe unten) sowie Wasser bis 10 ml zu und photometriert nach 5 min bei etwa 660 nm gegen einen analog angesetzten Blindwert. Die Auswertung erfolgt mit Hilfe von Standard-Arsen(III)-lösungen. Das Beersche Gesetz ist bis zu 40 μg As/10 ml erfüllt. — *Reagenslösungen.* Gleiche Teile 2,5%ige wäßrige Ammoniummolybdatlösung und 1%ige basische Wismutcarbonatlösung (in 7 n Schwefelsäure), werden gemischt und unmittelbar vor Gebrauch mit 10 g Ascorbinsäure für 100 ml Lösung versetzt. — Nach den Beleganalysen geben beide Methoden sehr gute Ergebnisse.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 463—467 (1959). Sterling-Winthrop Res. Inst., Rensselaer, N. Y. (USA). — [2] J. Pharmac. Chim. **21**, 385 (1920). — [3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 172 (1956); vgl. diese Z. **154**, 319 (1957). — [4] Zak, B., H. H. Willard, G. B. Myers u. A. J. Boyle: Analyt. Chemistry **24**, 1345 (1952); vgl. diese Z. **141**, 238 (1954). — [5] Strickland, R. D., u. C. M. Maloney: Analyt. Chemistry **29**, 1870 (1957); vgl. diese Z. **164**, 288 (1958). H. Garschagen

Eine volumetrische Mikrobestimmung für Schwefel in organischen und anorganischen Sulfaten beschreibt R. N. Boos[1], der die Verbrennungsmethode von W. Schöniger[2], die ÄDTA-Titration des Bariumchloridüberschusses von D. M. Fitzgerald[3] und die Quecksilber-Indicator-Elektrode von R. W. Schmid und C. N. Reilley[4] zu seiner neuen Methode verwendet. — *Arbeitsweise.* Man verbrennt die Substanz nach Schöniger und absorbiert in 3 ml 6%iger Wasserstoffperoxydlösung. Zur Sulfat enthaltenden Lösung setzt man 10 ml 0,005 m Bariumchloridlösung, dampft zur Entfernung von Wasserstoffperoxyd zur Trockne ein, benetzt den Rückstand mit Wasser, setzt 2 ml 1 m Ammoniumacetatlösung, 0,1 ml einer Lösung, die 0,1 m an Quecksilber(II)-acetat und 0,1 m an ÄDTA ist, sowie 2 ml Ammoniaklösung (D 0,880) zu, verdünnt auf 20 ml und titriert potentiometrisch im Stickstoffstrom mit 0,1 m ÄDTA-Lösung und Quecksilber-Indicator-Elektrode den Bariumchloridüberschuß zurück.

[1] Analyst **84**, 633—635 (1959). Merck u. Co. Inc., Rahway, N. Y. (USA). — [2] Mikrochim. Acta **1957**, 545; vgl. diese Z. **160**, 303 (1958). — [3] J. appl. Chem. **4**, 490 (1954). — [4] J. Amer. chem. Soc. **78**, 5513 (1956). Klaus Brodersen

Eine kritische Untersuchung über die komplexometrische Endbestimmung des Schwefels in organischen Substanzen im Anschluß an verschiedene Aufschlußverfahren haben U. Bartels und H. Hoyme[1] ausgeführt. Die Verff. weisen darauf hin, daß die Methode von Ohashi[2] gut reproduzierbare Ergebnisse liefert, aber wegen der hohen Kosten für die Reagentien sich nicht für Serienbestimmungen eignet. Nach einem Carius-Aufschluß gelingt die komplexometrische Bestimmung nach Angaben der Verff. gut, nicht aber nach einem Peroxydaufschluß. Für Serienbestimmungen empfehlen die Verff. den Aufschluß nach W. Schöniger[3] mit anschließender ÄDTA-Titration, die noch 0,2% Schwefel der Probe gut bestimmen läßt.

[1] Chem. Techn. **11**, 600—603 (1959). Inst. Faserstoff-Forschg., Akad. Wiss. zu Berlin, Teltow-Seehof. — [2] Ohashi, S.: Bull. chem. Soc. Japan **28**, 645 (1955); vgl. diese Z. **154**, 370 (1957). — [3] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 869; vgl. diese Z. **154**, 159 (1957). Klaus Brodersen

Zur Halogenbestimmung in organischen Substanzen beschreiben R. L. Menville und W. W. Parker[1] eine neue Methode, die innerhalb von 15 min auf ± 2% genaue Werte gibt. — *Arbeitsweise.* Man fügt zur 25—150 mg Halogen enthaltenden Probe in 50 ml Benzol in einem 400 ml-Becherglas unter Rühren 2—3 ml (0,5—1 g) fein verteiltes Natrium[2], 10—15 Tr. 2-Propanol und nach 5 min

genügend Methanol zur Vernichtung des Natriumüberschusses, neutralisiert mit 10%iger Salpetersäure (Methylorange als Indicator), setzt 10 ml Säure im Überschuß zu und titriert nun das entstandene Natriumhalogenid *potentiometrisch* mit eingestellter Silbernitratlösung (Glas- und Silber-Elektrode).

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1901—1902 (1959). Ethyl Corp., Baton Rouge, La. (USA). — [2] Moeller u. Therald: Inorg. Synthesis Bd. V, S. 6, McGraw-Hill, New York 1957. Klaus Brodersen

Die Mikrobestimmung von Fluor in organischen Verbindungen durch Titration mit Aluminiumchlorid beschreibt A. Kondo[1]. Es werden dabei 4 bis 15 mg-Proben der organischen Fluorverbindung nach der Mikrobomben/Natriumperoxyd-Methode zersetzt, das Zersetzungsprodukt wird in dest. Wasser aufgenommen und am Platinblech zur Zerstörung des Wasserstoffperoxyds zum Sieden erhitzt, die alkalische Lösung wird durch ein Glasfilter filtriert und mit konz. Salzsäure neutralisiert, sodann die neutrale Lösung mit Natriumchlorid gesättigt und das Fluorion bei etwa 95° C mit einer Standard-$AlCl_3$-Lösung unter Verwendung von Eriochromcyanin als Indicator titriert. Für die Titration von Proben mit einem niedrigeren Fluorgehalt als 3 mg F^- ist die Reaktion nicht mehr stöchiometrisch. Es werden deshalb mit der $AlCl_3$-Standardlösung verschiedene Natriumfluorid-Standards titriert, und es wird eine Titrations-Konzentrationskurve für die Werte von 0,5—5 mg F^- aufgestellt. Die Abweichung beträgt $\pm 0{,}5\%$.

[1] Jap. Analyst 8, 561—563 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Lab. Org. Chem., Tokyo Inst. Technol. (Japan). Liselott Johannsen

IV. Spezielle analytische Methoden

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Literatur. K. Winnacker und L. Küchler, *Chemische Technologie*. Sammelwerk in fünf Bänden. Zweite, neubearbeitete Auflage. Carl Hanser Verlag, München.

Band 1: Anorganische Technologie I. XXIII, 767 Seiten mit 321 Abbildungen und 105 Tabellen, 1958. Preis kart. 74,50 DM, Leinen 78,— DM.

Die 2. Auflage des Winnacker-Weingaertner[1], jetzt herausgegeben von Winnacker und Küchler, die durch den raschen Fortgang der Entwicklung auf diesem Gebiet dringend notwendig geworden ist, hat das äußere Gesicht, das ihm überall eine gute Aufnahme sicherte, beibehalten. Die Liste der Bearbeiter ist um einige weitere bedeutende Namen vermehrt worden.

Der 1. Band, der uns hier vorliegt, besitzt die bewährte Einteilung. Es ist ein neues Kapitel über „Chemische Reaktionskinetik" eingefügt worden, und die beiden Kapitel „Luftverflüssigung" und „Edelgase" der 1. Auflage sind durch eine Abhandlung über „Verflüssigung und Trennung von Gasen" ersetzt worden. Alle anderen Kapitel sind erweitert und um neue Stoffe und Verfahren bereichert. Besonderer Wert ist darauf gelegt worden, die wirtschaftsstatistischen Angaben auf den neuesten Stand zu bringen, zumal in der 1. Auflage zum großen Teil nur die Vorkriegszahlen zugänglich waren. Überall werden Hinweise auf die neueste in- und ausländische Literatur gegeben. Trotz der vielseitigen Bereicherung des Inhaltes ist dankenswerterweise der Umfang des Buches, das ja zum Teil auch als einführendes Lehrbuch gedacht ist, nicht allzusehr vergrößert worden.

[1] Vgl. diese Z. **134**, 445 (1951/52). Margot Zimmermann

Atmosphärische Luft. *Die sogenannte „kinetische Colorimetrie"* verwenden B. E. Saltzman und N. Gilbert[1] zur *Analyse von Luft*, die *Ozon* oder *organische Oxydationsmittel* enthält. Als Reagens verwenden die Verff. eine 1%ige Kaliumjodidlösung in Phosphatpuffer von p_H 7; sie photometrieren bei 352 nm und können Gemische von Oxydationsmitteln, die verschieden schnell zu Jod oxydieren, wie folgt analysieren: Man mißt die Absorption in Abhängigkeit von der Zeit, trägt die „unentstandene Absorption" log $(A_\infty - A_t)$ gegen die Zeit graphisch auf, und erhält eine Gerade, wenn nur eine Komponente vorhanden ist bzw. eine Kurve, die sich durch Überlagerung von so vielen Geraden darstellen läßt, wie verschieden schnell oxydierend wirkende Komponenten in der Probe vorhanden sind. Die Verff. beschreiben eine Methode zur Bestimmung von 2—80 ppm Ozon, die auf der Umsetzung mit NO beruht und von organischen Oxydantien und — zum Unterschied von der direkten Reaktion mit Jodid — auch von reduzierenden Gasen nicht gestört wird.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1914—1920 (1959). U.S. Dept. Health und Univ. Cincinnati, Ohio (USA). Klaus Brodersen

I. Popa und L. Armăşescu[1] bestimmen *freies Chlor* in der Atmosphäre, indem sie die Luft mit Hilfe eines Aspirators mit der Geschwindigkeit von 6 l/Std durch ein Mikroabsorptionsgefäß leiten, das mit genau 5 ml eines Lösungsgemisches von 1 ml (genau gemessen) 0,001 n Arsenitlösung, 1 ml 5%iger Kaliumjodidlösung, 5 Tr. 2%iger Stärkelösung in 30%iger NaCl-Lösung und 5 ml Kaliumhydrogencarbonatlösung beschickt ist. Das Durchleiten wird bis zum plötzlichen Auftreten einer blauen Färbung fortgesetzt. 1 ml 0,001 n Arsenitlösung entspricht 0,03546 mg Chlor. Gegenüber der mikromaßanalytischen Bestimmung weichen die Resultate um 1,5—2% ab. Oxydierend oder reduzierend wirkende Gase (Brom, Stickoxyde, SO_2, H_2S) stören. Die Arsenitlösung wird in bekannter Art durch direkte Einwaage der berechneten Menge As_2O_3 (0,04945 g/l) hergestellt.

[1] Farmacia (Bucureşti) **7**, 499—502 (1959) [Rumänisch]. (Mit russ., dtsch., franz. u. engl. Zus.fass.) A. Kurtenacker

Zur schnellen Bestimmung von Brennstoffdämpfen in Luft wird diese nach A. V. Demidov, L. A. Mochov und B. E. Malyškin[1] durch ein Indicatorröhrchen gesaugt, das mit Chromschwefelsäure getränktes Silicagel enthält. Aus der Menge der durchgesaugten Luft und der Länge der verfärbten Indicatorschicht läßt sich mit Hilfe einer Eichkurve der Gehalt an Kohlenwasserstoffdämpfen ermitteln. — *Arbeitsweise.* Man löst 0,6 g CrO_3 in 20 ml Schwefelsäure (D 1,84). 2 ml dieser Lösung schüttelt man mit 4,7 g Silicagel, das 8 Std bei 600° C geglüht worden ist, und bringt die Masse in ein Glasrohr von 8—10 cm Länge und 2—3 mm ⌀. Zuvor wird eine 2—3 mm starke Glaswolleschicht eingelegt, darauf kommen 3—4 mm Indicatormasse und nochmals 2—3 mm Glaswolle. Wenn beim Durchsaugen der Luft 2—3 mm der Indicatorschicht umgeschlagen sind, beendet man das Durchleiten und mißt die verbrauchte Luftmenge. Bei einem Gehalt von 0,01 mg KW-Stoffen in 1 l Luft werden 180 ml Luft benötigt. Die Genauigkeit beträgt etwa ± 5%. Eine Bestimmung dauert 3—5 min.

[1] Lab. Delo **5**, Nr. 5, 39—41 (1959) [Russisch]. H. Nieswand

J. Popa und L. Armăşescu[1] empfehlen zur *Bestimmung von Acetylen in der Luft* eine Methode, die auf der Absorption des Acetylens in ammoniakalischer Kupferlösung, Überführung des Niederschlages in den Pyridin-Rhodanidkomplex $[CuPy_2(SCN)_2]$ (Reaktion von Spacu) und Colorimetrieren der Chloroformlösung des Komplexes

beruht. — *Ausführung.* Man leitet die zu untersuchende Luft mit der Geschwindigkeit von 6—10 l/Std durch 3 hintereinandergeschaltete, kleine Waschflaschen, von denen die erste 2 ml 20%ige Chromsäurelösung (zur Oxydation von Phosphor-, Arsen- und Schwefelwasserstoff) enthält; die beiden anderen Waschflaschen (die erste davon ist zweckmäßig ein Zentrifugierröhrchen) enthalten je 4 ml Kupferlösung (1 g $CuCl_2$-2 H_2O gelöst in 75 ml Wasser, unter Kühlen versetzt mit 25 ml 10%iger Ammoniaklösung, unmittelbar vor Gebrauch durch tropfenweisen Zusatz von konz. Hydroxylaminchlorhydratlösung entfärbt). Man sättigt zunächst die Chromsäurelösung in der ersten Waschflasche mit Acetylen, indem man einige Zeit die Luft durchleitet und schließt dann erst die Absorptionsgefäße mit der Kupferlösung an. Nur in dem ersten dieser beiden Gefäße soll der rotbraune Kupferacetylidniederschlag entstehen, die Kupferlösung in dem zweiten Gefäß soll klar bleiben. Man zentrifugiert den Niederschlag, wäscht 3mal mit je 1 ml Wasser, um die überstehende Kupferlösung zu entfernen, löst dann den Niederschlag in 1—2 Tr. Salpetersäure und verdünnt die Lösung mit Wasser auf 5 oder 10 ml. 0,5—3 ml dieser Lösung werden tropfenweise mit Pyridin bis zur Blaufärbung, dann mit 20%iger KSCN-Lösung bis zur Ausfällung des Kupfers als grüner Niederschlag versetzt. Der Niederschlag wird anschließend mit einer gemessenen Menge Chloroform (1 oder 2 ml) ausgeschüttelt. Die Farbintensität der grünen Lösung wird mit der von gleichartig behandelten Standard-Kupferlösungen verglichen (1 ml einer Lösung von 1,9180 g $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$ in 100 ml Wasser entspricht 1 mg Acetylen).

[1] Farmacia (Bucureşti) **7**, 443—446 (1959). [Rumänisch]. (Mit russ., engl. u. franz. Zus.fass.). A. Kurtenacker

Gase. *Zur kontinuierlichen konduktometrischen Bestimmung kleiner Gehalte an Kohlenmonoxyd in Gasen* beschreibt J. Wacławik[1] eine automatisch arbeitende Apparatur, über die er bereits in früheren Veröffentlichungen berichtet hat[2]. Das Prinzip der Bestimmung besteht in der Oxydation von CO zu CO_2 mit Jodpentoxyd und in der Messung der Änderung der elektrischen Leitfähigkeit einer Natriumhydroxydlösung in Folge Absorption des entstandenen Kohlendioxydes. Der Apparat enthält ein Vorratsgefäß für eine größere Laugemenge und zusätzlich eine Einrichtung zur elektrolytischen Regenerierung der gebrauchten Lauge. Die regenerierte Lauge kehrt in das Vorratsgefäß zurück und so ergibt sich ein geschlossener Reagensumlauf. In der Originalarbeit ist ein Schema der Apparatur abgebildet.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 337—341 (1959). [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Inst. allgem. Chem. Warschau (Polen). — [2] Bericht d. Inst. f. allg. Chemie, Warschau, TA/IV-2-6; -2-7; -2-8 (1954—1956). A. Kurtenacker

Kleine Mengen Kohlenmonoxyd in wasserstoff- und methanhaltigen Gasen lassen sich nach einer Methode von J. Sverak[1] bestimmen. Man verbrennt die Gasprobe an Kupferoxyd als heterogenem Katalysator bei 285° ± 5° C, absorbiert das entstandene Kohlendioxyd in Bariumchloridlösung nach Oelsen[2] und titriert mit 0,1 n Bariumhydroxydlösung, die mit Oxalsäure eingestellt wurde, auf p_H 9,9. 1 ml 0,1 n $Ba(OH)_2$-Lösung entspricht 1,4 mg CO bzw. 2,2 mg CO_2.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 908—915. Österr. Stickstoffwerke A. G., Linz. — [2] Oelsen, W., G. Graue u. H. Haase: Arch. Eisenhüttenwes. **22**, 225 (1951); Angew. Chem. **63**, 557 (1951); vgl. diese Z. **140**, 309 (1953). Klaus Brodersen

Der Apparat zur kontinuierlichen photometrischen Bestimmung und Registrierung kleiner Sauerstoffgehalte in Wasserstoff oder wasserstoffhaltigen Gasen, den S. Waszak[1] beschreibt, entspricht in den wesentlichen Punkten anderen für den gleichen Zweck vorgeschlagenen Vorrichtungen[2]. Das zu untersuchende Gas reagiert unter Abgabe seines Sauerstoffgehaltes in einem Spiralrohr mit der reduzier-

ten alkalischen Lösung von Natriumanthrachinon-β-sulfonat. Die tiefrote Farbe der Lösung verblaßt dabei, die Abnahme der Farbintensität wird photometrisch mit Hilfe einer Selenzelle gemessen und automatisch registriert. Der Entfärbungsgrad ist proportional dem Sauerstoffgehalt. Das oxydierte Reagens wird dann in einem mit amalgamiertem Zink gefüllten Gefäß wieder reduziert und kehrt in das Spiralrohr zurück. Ein System von Capillaren ermöglicht, zwei Konzentrationsbereiche des Sauerstoffgehaltes zu erfassen, nämlich 0,00—0,10 Vol-% und 0,00—0,50 Vol-% Sauerstoff. Eine schematische Zeichnung und eine Photographie erläutern den Aufbau der Apparatur; ihre Arbeitsweise und ihre Eichung werden genau beschrieben.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **2**, 376—384 (1957). [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Inst. allg. Chem. Warschau (Polen). — [2] Brady, L. J.: Analyt. Chemistry **20**, 1033 (1948); Stafford, C., J. E. Puckett, M. D. Grimes u. B. J. Heinrich: Analyt. Chemistry **27**, 2012 (1955); Karasek, F. W., R. J. Loyd, D. E. Lupfer und E. A. Houser: Analyt. Chemistry **28**, 233 (1956); Silverman, L., u. W. Bradshaw: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 514 (1956); vgl. diese Z. **153**, 354, 355 (1956); **155**, 450 (1957). A. Kurtenacker

In einer weiteren Mitteilung[1] beschreiben J. Wacławik und S. Waszak[1] einen Apparat, der zur *visuellen colorimetrischen Bestimmung kleiner Sauerstoffgehalte* in *Gasen* bestimmt ist. Auch hier erfolgt die Bestimmung auf Grund des Ausbleichens der alkalischen roten Lösung von reduziertem Natriumanthrachinon-β-sulfonat. Nach Umsetzung mit dem zu untersuchenden Gas in dem Spiralrohr wird die Reagenslösung in eine colorimetrische Küvette geleitet. Zum Farbvergleich dient eine zweite Küvette, in welcher reduzierte Reagenslösung durch Zuleiten genau dosierter Mengen von elektrolytisch erzeugtem Sauerstoff auf die gleiche Farbstärke gebracht wird. Daraus ergibt sich unmittelbar der Sauerstoffgehalt des untersuchten Gases. Mit dem Apparat können Sauerstoffgehalte von 0,00—0,10 Vol-% auf etwa 2—3% genau erfaßt werden. Zu einer Bestimmung, die 30—40 min dauert, sind 2 l Gas erforderlich. Der Apparat, der im übrigen ähnlich aufgebaut ist wie der Apparat zur photometrischen Sauerstoffbestimmung, ist in der Originalarbeit durch eine schematische Skizze und eine Photographie veranschaulicht. Die Arbeitsweise ist ausführlich beschrieben.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 343—350 (1959). [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) A. Kurtenacker

Einen Apparat zur kontinuierlichen Bestimmung und automatischen Registrierung kleiner Chlorgehalte in Gasen beschreibt S. Waszak[1]. Die Bestimmberuht auf der Umsetzung von Chlor mit einer auf p_H 7 gepufferten Kaliumjodidlösung (200 g KJ + 36 g $Na_2HPO_4 \cdot 12\,H_2O$ + 14 g KH_2PO_4 im Liter) und der photometrischen Messung der durch das freigesetzte Jod verursachten Gelbfärbung. Gase, die ebenfalls Jodid zu Jod oxydieren (z. B. NO_2) müssen abwesend sein. Das zu untersuchende Gas durchströmt den Apparat mit konstanter Geschwindigkeit. In einer Spiralröhre setzt es sich mit der farblosen KJ-Lösung um, kommt dann mit der durch das freigesetzte Jod gelb gefärbten Reagenslösung in einen Separator, von wo das Gas ins Freie strömt. Die gelbe Lösung durchströmt die Colorimeterküvette, wo die photometrische Messung stattfindet. Aus der Küvette kommt die Reagenslösung in eine mit Aktivkohle (Korngröße 2 mm) gefüllte Regeneriersäule, wo sie von dem freien Jod befreit wird. Sie strömt dann durch eine zweite Colorimeterküvette, die als Bezugsküvette dient, in die Absorptionsspirale zurück. Die Farbänderungen der Reagenslösung werden durch ein Differentialphotocolorimeter

gegen die Bezugslösung mit Hilfe von Violettfilter und Selenzelle gemessen und automatisch registriert. Die Eichung der Apparatur erfolgt mit genau bekannten Chlormengen, die in einem kleinen Zusatzgerät im Apparat aus verd. Salzsäure elektrolytisch erzeugt werden. Die Regeneriersäule und die optischen Teile des Apparates sind aus Methylpolymetacrylat hergestellt. Je nach den gewählten Strömungsgeschwindigkeiten der Reagenslösung und des Gases können Chlorgehalte von 0,00—0,01 Vol-% bzw. 0,000—0,001 Vol-% mit 10% Genauigkeit bestimmt werden.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 351—359 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. phys. Chem., Akad. Wiss. u. analyt. Abt. Inst. allg. Chem. Warschau (Polen).
A. Kurtenacker

Wasser, Abwasser. *Kleine Bariummengen in Industrieabwässern* bestimmt E. K. Džaparidze[1] nephelometrisch. — *Arbeitsweise.* 10 ml des klaren Wassers versetzt man mit 0,5 ml 4%iger Salz- und 1 ml 10%iger Schwefelsäure. Nach 15 min vergleicht man die Trübung vor einem schwarzen Hintergrund mit der von Standardproben. Zur Stabilisierung der Trübungen kann man 1 Tr. Glycerin zugeben. Bei Ba-Konzentrationen von 0,01—0,8 mg Ba/10 ml betrachtet man von oben, bei höheren Konzentrationen von der Seite. Bei 50 mg und mehr Ba im Liter kann man schon gravimetrisch bestimmen. Es werden nephelometrisch 1—200 mg Ba/l mit einem mittleren Fehler von ± 5% erfaßt.

[1] Gig. i Sanit. **24**, Nr. 6, 79 (1959) [Russisch]. Wiss.-Forsch.-Sanitär-Inst. d. Min. f. Gesundheitswesen der Grusin. SSR. K. Hertzog

Über die Bestimmung von Alkylbenzolsulfonaten in Fluß- und Abwasser berichten H. L. Webster und J. Halliday[1]. Verff. kombinieren die von J. Longwell und W. D. Maniece[2] und von J. D. Fairing und F. R. Short[3] beschriebenen Verfahren in der Art, daß sie zuerst eine Entfernung von hydrolysierbaren Bestandteilen durch Kochen mit Säure vornehmen, anschließend das Detergens als Aminkomplex extraktiv abtrennen und als Methylenblaukomplex photometrisch bestimmen. — *Arbeitsweise.* 100 ml Probelösung mit 25—150 μg anionischem Detergens werden im bedeckten Becherglas mit 50 ml 1 n Schwefelsäure 1 Std gekocht (gegebenenfalls soviel Wasser nachgeben, daß das Volumen auf 50 ml bleibt). Danach neutralisiert man mit 10%iger Natronlauge gegen Phenolphthalein und führt mit Wasser in einen 250 ml-Scheidetrichter über (Volumen etwa 100 ml). Nach Zugabe von 10 ml neutraler Pufferlösung (10 g Kaliumdihydrogenphosphat werden in 80 ml Wasser gelöst, mit 10%iger Natronlauge auf p_H 7,5 eingestellt und auf 1000 ml verdünnt) wird 4—5mal 2 min lang mit je 25 ml Chloroform, dem je 1 Tr. 1-Methylheptylamin zugesetzt wurde, ausgeschüttelt. Die vereinigten Chloroformauszüge werden in ein Becherglas übergeführt und mit 5 ml Wasser versetzt. Auf einem Dampfbad werden Chloroform und überschüssiges Amin entfernt. Man spült die Wandungen des Becherglases mit 10—15 ml Wasser ab, erwärmt einige Minuten und führt wieder in einen Scheidetrichter über (Gesamtvolumen etwa 50 ml). Nach Zugabe von 10 ml neutraler Pufferlösung (siehe oben) schüttelt man 4mal mit je 25 ml Petroläther (Kp 40—60° C) aus, welcher je 1 Tr. 1-Methylheptylamin enthält. Der Scheidetrichter wird mit 15 ml Methanol (+ 1 Tr. 1-Methylheptylamin) und 25 ml Wasser nachgewaschen, die Waschlösungen werden zu den vereinigten Petrolätherauszügen gegeben. Man dampft auf dem Wasserbad den Petroläther ab und kocht anschließend auf einer Heizplatte bis zur vollständigen Entfernung des Amins (Prüfung mit Phenolphthalein). Nach Verdünnen auf 50 ml mit Wasser versetzt man mit 5 ml 10%iger Natronlauge, kocht gelinde 15 min, bringt das Volumen wieder auf etwa 50 ml und stellt mit 1 n Schwefelsäure auf etwa p_H 8—10

ein. In einem Scheidetrichter gibt man zu der erkalteten Lösung 10 ml alkalische Pufferlösung (10 g Dinatriumhydrogenphosphat werden in 800 ml Wasser gelöst, auf p_H 10,5 mit 10%iger Natronlauge eingestellt und zu 1000 ml verdünnt), 5 ml 0,02%ige wäßrige Methylenblaulösung (die an einem Tag benötigte Menge wird 3mal mit Chloroform gewaschen) und 15 ml Chloroform. Man schüttelt 1 min lang und läßt dann die Chloroformphase in einen zweiten Scheidetrichter ab, welcher 100 ml Wasser, 1 ml 1 n Schwefelsäure sowie 5 ml Methylenblaulösung enthält. Man schüttelt auch jetzt 1 min und filtriert die Chloroformschicht durch einen Glaswattebausch in einen 50 ml-Meßkolben. Die verbleibende wäßrige Phase wird noch 2mal mit 15 ml Chloroform gewaschen und dieses ebenfalls in den Meßkolben filtriert. Nach Auffüllen mit Chloroform zur Marke wird gut gemischt und die Lösung bei 650 nm oder mit einem geeigneten Filter gegen einen aus reinem Wasser in analoger Weise angesetzten Blindwert photometriert. Die Auswertung erfolgt an Hand von Eichkurven, die mit Hilfe von Standardalkylbenzolsulfonat- bzw. von Manoxol-O.T.-Lösungen aufgestellt wurden. — Nach den Beleganalysen wurden zugesetzte Manoxol-O.T.-Mengen von 0,1—1,2 ppm reproduzierbar wiedergefunden. Ebenfalls stehen die nach dem beschriebenen Verfahren erhaltenen Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit den durch IR-Analyse resultierenden Befunden.

[1] Analyst **84**, 552—559 (1959). Thomas Hedley & Co., Ltd., Newcastle upon Tyne (England). — [2] Analyst **80**, 167 (1955); vgl. diese Z. **150**, 454 (1956). — [3] Analyt. Chemistry **28**, 1827 (1956); vgl. diese Z. **159**, 363 (1957/58). H. Garschagen

Eine Heißextraktionsapparatur zur Bestimmung von Gasen in Metallen beschreiben A. Lench und G. S. Martin[1]. Das Verfahren beruht ganz auf bekannten Prinzipien, Aufschmelzen unter Vakuum im Kohletiegel, Entfernung der Gase aus dem Ofenraum, Gassammlung und -messung, Niederdruck-Gasanalyse (Ausfrieren von CO_2, Oxydation von CO zu CO_2 durch Hopcalit, Entfernung von H_2 durch Palladiumdiffusion, Bestimmung von N_2 als Restgas). Bis zur Gasmengenmessung ist das beschriebene Gerät als eine geschlossene Einheit gebaut; die Gasanalyse erfolgt in einer getrennten, nur kurz erwähnten Einrichtung. Ausführlich beschrieben wird die Extraktions- und Gassammelvorrichtung, die Verff. auf Grund ihrer Erfahrungen an einer vorhandenen Heißextraktionsapparatur verbessert haben. Wesentliche Merkmale sind der auswechselbare Einsatz im Kohletiegel, eine kräftige, vierstufige Quecksilberdiffusionspumpe (Herabsetzung der Getterung durch schnellsten Gastransport) und fast ausschließliche Verwendung von Flanschverbindungen (Quickfit Visible Flow Ltd.) an Stelle von Schliffen, wodurch die Auswechselung von Einzelteilen erleichtert wird, sowie der Einsatz von Magnetventilen. Die Originalarbeit enthält maßstabsgerechte Skizzen der Apparatur mit Bezifferung sämtlicher Einzelteile. Das Gerät wurde zur *Analyse von Chrom* und *Chromlegierungen* sowie von *Titan* und *Titanlegierungen* unter Benutzung eines Stahlbades eingesetzt. Ergebnisse werden nicht mitgeteilt.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1726—1729 (1959). Defence Sci. Service, Maribyrnong, Victoria (Australien). S. Eckhard

Eine Aluminiumschnellbestimmung für Kupferlegierungen beschreibt E. Mohr[1]. Das Aluminium wird nach Maskierung der Begleitelemente (Cu, Pb, Fe, Ni, Sb, Sn, Mn, Zn, Mg) mit NaCN und ÄDTA als Hydroxychinolat gefällt und dann bromometrisch bestimmt. — *Arbeitsweise.* Die Einwaage (je nach Al-Gehalt: 1% 0,5 g; 10% 0,1 g) wird in verd. Salpetersäure gelöst und nach Verkochen der nitrosen Gase auf 100 ml verdünnt. Nach Zugabe von 5 ml kaltgesättigter Natriumthiosulfatlösung werden 25 ml (bei Messing 35 ml) Maskierungslösung (100 g NaCN + 50 g ÄDTA + 300 ml konz. Ammoniak, auf 1 l) zugegeben, das Aluminium wird in der Siedehitze mit 10 ml Hydroxychinolinlösung gefällt (40 g + 120 ml

Eisessig, auf 1 l aufgefüllt und schwach essigsauer gemacht). Man rührt etwa 15 sec bis zum Zusammenballen des Niederschlags, läßt die Fällung 1 min in der Wärme absitzen und filtriert unter 5maligem Waschen mit heißem Wasser durch ein weiches Filter. Der Niederschlag wird mit 20 ml heißer Salzsäure vom Filter gelöst. Es wird mit dest. Wasser nachgewaschen und nach Abkühlen auf Zimmertemperatur aus der Bürette so viel 0,1 n Kaliumbromat-Bromidlösung zugegeben, daß ein Tropfen Methylorange entfärbt wird. Danach gibt man 10 ml 5%ige Kaliumjodidlösung zu und titriert das in Freiheit gesetzte Jod mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung zurück. Die Ausführung einer Bestimmung dauert 20 min. Die Maskierungslösung ist nur 8 Tage haltbar und soll in brauner Flasche aufbewahrt werden.

[1] Chem. Techn. **11**, 598–599 (1959). VEB Berliner Metallhütten- u. Halbzeugwerke. S. Eckhard

Die polarographische Bestimmung von Tellur in Kupferlegierungen kann nach I. E. Bykov und L. S. Gorškova[1] in cyanidhaltiger alkalischer Lösung neben anderen Elementen durchgeführt werden. Von den untersuchten Beimengungen Cu, Zn, Sn, Sb, Ni, Co, Cd, Pb, Fe und Mn stört nur Cd; Pb wird mit ÄDTA maskiert. — *Arbeitsweise.* 0,2 g der Legierung löst man in 5 ml 1:1 verd. Salpetersäure und führt durch mehrmaliges Abrauchen mit Salzsäure in die Chloride über. Den Rückstand kann man entweder mit einigen Tropfen Salzsäure oder Wasser aufnehmen. Im ersten Fall gibt man die Natronlauge zu und dann die Elektrolytlösung, im letzten Fall gibt man gleich die Elektrolytlösung zu und füllt in beiden Fällen mit Wasser auf 25 ml auf. Der Elektrolyt soll 0,65 mol/l KCN, 0,25 mol/l NaOH, 0,2 mol/l Na_2SO_3 und 0,02% Gelatine enthalten. Bei bleihaltigen Legierungen soll die Lösung 0,016 mol/l ÄDTA enthalten. Bei kleinen Tellurgehalten (0,1 mg) unterbleibt der Gelatinezusatz. Eine Bestimmung dauert etwa 1 Std. Der mittlere Fehler beträgt etwa 5%, bei 0,1 mg Te bis 12%.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 674–676 (1959) [Russisch]. Inst. f. Metallurgie, Uralsker Zweigstelle Akad. Wiss. UdSSR. K. Hertzog

Bei der Analyse von Silberloten trennt S. L. Jones[1] die Metalle *Nickel*, *Kupfer*, *Zink* und *Cadmium* als Chlorokomplexe an einem Anionenaustauscher nach Kraus und Nelson[2], nachdem zuvor das Silber als Chlorid abgeschieden ist. — *Vorschrift.* Die Lösung von 200 mg Probe in einigen Millilitern 8 m Salpetersäure wird auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird in 10 ml Wasser gelöst, und in dieser Lösung wird das *Silber* potentiometrisch mit 0,1 n Salzsäure titriert. Das Silberchlorid wird dann abfiltriert und mit nicht mehr als 45 ml Wasser ausgewaschen. Wenn Nickel anwesend ist, wird das gleiche Volumen konz. Salzsäure zugefügt, damit die Lösung mindestens 6 n an dieser Säure wird. Bei Abwesenheit von Nickel genügt es, das Filtrat 1 m an Salzsäure zu machen, d. h. man fügt $^1/_{11}$ seines Volumens an konz. Salzsäure zu. Die Lösung wird auf die Säule (30 cm lang, 1 cm ∅) mit Dowex 1 X 8 (100–200 mesh) gebracht. Die Säule wird vorher entweder mit 6 n oder mit 1 n Salzsäure gewaschen. *Nickel* wird durch 25 ml 6 n Salzsäure, *Kupfer* durch 30 ml 1 n Salzsäure, *Zink* durch 70 ml 0,01 n Salzsäure und *Cadmium* durch 180 ml Wasser ausgewaschen (Elutionskurve im Original). Die Metalle in den Eluaten werden in bekannter Weise mit ÄDTA bestimmt. Eine Säulenfüllung reicht für vier Bestimmungen aus. Die Ergebnisse sind sehr gut.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 532–536 (1959). General Electric Co., Schenectady, N. Y. (USA). — [2] Kraus, K. A., u. F. Nelson: Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Genf 1955, **7**, 113 (1956); siehe auch Kraus, K. A., u. G. E. Moore: J. Amer. chem. Soc. **75**, 1460 (1953); vgl. diese Z. **145**, 34 (1955). R. Klement

Bestimmung von Sauerstoff in Beryllium nach der Mikro-Vakuumaufschmelzmethode. Entgegen den in anderen Laboratorien mit dieser Methodik aufgetretenen Schwierigkeiten konnten E. Booth und A. Parker[1] erneut ihre früheren[2] guten Ergebnisse bestätigen und darüber hinaus durch Vergrößerung der Einwaage auf 50 mg und Steigerung des Badgewichtes auf 10 g Pt, unter Verwendung vakuumgeschmolzenen, spektralreinen Zinns („Specpure") den Anwendungsbereich auf noch kleinere Gehalte, 0,01%, ausdehnen (15—20% Variationskoeffizient). Die erhaltenen Ergebnisse stimmen gut mit denen der Neutronenaktivierungsanalyse überein. Mit Sicherheit nachweisbar sind noch 0,002% Sauerstoff.

[1] Analyst **84**, 546—548 (1959). U. K. Atomic Energy Authority, Woolwich Outstation (England). — [2] Booth, E., u. A. Parker: Analyst **83**, 241 (1958); vgl. diese Z. **165**, 295 (1959). S. Eckhard

Zur Bestimmung von Cadmiumspuren in Aluminium geben S. Hashimoto und R. Tanaka[1] eine neue Methode an. Man löst die Probe in natronalkalisch gemachter Weinsäurelösung, setzt Kaliumcyanid und Hydroxylaminhydrochloridlösung zu, extrahiert das Cadmium mit einer Lösung von Dithizon in Chloroform, anschließend in Weinsäurelösung zurück und nach Natronlaugezusatz nochmals in eine verdünnte Lösung von Dithizon in Chloroform. Das Cadmium läßt sich photometrisch im Extrakt durch Messung bei 517 nm bestimmen. Co, Hg, Pb und Zn stören bei dieser Arbeitsweise nicht.

[1] Jap. Analyst **8**, 564—568 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.). Sumitomo Metal Ind., Ltd. (Japan). Klaus Brodersen

Die Titanbestimmung in Titanborid, Titanchromborid und in metallischem Titan gründet E. I. Nikitina[1] auf die Farbreaktion von Titan mit Arsenazo (Benzol-2-arsensäure-(1-azo-2)-1,8-dioxynaphthalin-3,6-disulfonsäure). Bei p_H 2,5—3 bildet sich eine sehr beständige violette Färbung, die in den Grenzen von 0,01—0,25 mg Ti/100 ml dem Lambert-Beerschen Gesetz folgt. Es lassen sich noch 0,05 μg Ti/ml bestimmen. Das Absorptionsmaximum liegt bei 580 nm. In Gegenwart von Oxalat- und Fluorionen bildet sich der Komplex nicht. Alkali-, Erdalkalimetalle, Fe^{3+} (bis 0,03 mg) und Cr^{3+} (0,1 mg) stören nicht. — *Arbeitsweise.* 0,2 g der Probe löst man in 20 ml 1:1 verd. Schwefelsäure und 7 ml Wasserstoffperoxyd erhitzt bis zum Erscheinen weißer Nebel und füllt nach dem Erkalten auf 100 ml auf. Wenn beim Lösen ein unlöslicher Rückstand verbleibt, schließt man ihn mit Kaliumpyrosulfat auf, vereinigt die Lösungen und ergänzt erst dann auf 100 ml. 5 ml dieser Lösung füllt man auf 200 ml auf, entnimmt neue 5 ml und versetzt diese mit 10 ml 0,05%iger Arsenazolösung, füllt auf 100 ml auf und photocolorimetriert in einer 20 mm-Küvette bei 580 nm (Orangefilter). Die Genauigkeit beträgt ± 0,4%.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 431—433 (1959). [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.).
H. Nieswand

Zur Bestimmung von Aluminium in Titan und Titanlegierungen trennen B. S. Cyvina und O. V. Konkova[1] die kleine Menge Aluminium von Titan durch Ionenaustausch mit dem Kationiten KU-2 in 0,75 n Salzsäure. Al kann mit 3 n Salzsäure eluiert werden. Bei größeren Al-Gehalten (1—5%) erfolgt die Bestimmung komplexometrisch, bei geringen Gehalten colorimetrisch mit Hydroxychinolin. Die letzte Bestimmung wird durch kleine Mengen Ni, Fe und Ti gestört, die durch Extraktion der Diäthyldithiocarbaminat- bzw. Oxinkomplexe in Gegenwart von H_2O_2 mit Chloroform bei p_H 2,2 entfernt werden. — *Analysengang. Bei Al-Gehalten von 0,005—1%* löst man 0,5 g Metall in 25—30 ml dest. Salzsäure in der Wärme und

füllt mit Salzsäure auf 50 oder 100 ml auf. Man nimmt einen aliquoten Teil entsprechend 25—100 mg Ti ab, verdünnt so weit, daß die Lösung 0,75 n an Salzsäure wird, gibt einige Tropfen H_2O_2-Lösung dazu und läßt durch die Säule (Höhe 12 cm, Durchmesser 10 mm) mit dem Austauscher KU-2 laufen. Man wäscht mit 0,75 n Salzsäure titanfrei und eluiert das Al mit 50 ml 3 n Salzsäure. — Der Kationit wird vorher mit 2 n Salzsäure eisenfrei, dann mit Wasser neutral gewaschen und 3 mal mit 10%iger Natronlauge behandelt. Dann wäscht man mit Wasser, 2 n Salzsäure und wieder mit Wasser bis zur neutralen Reaktion. Vor dem Austausch behandelt man noch mit 0,75 n Salzsäure. — Die Al-haltige Lösung dampft man auf dem Wasserbad auf 1—2 ml ein und bringt mit Ammoniak auf etwa p_H 2. Dann stellt man mit 10 ml Pufferlösung (50 ml 0,2 m Kaliumbiphthalatlösung und 46,7 ml 0,2 n Salzsäure auf 200 ml aufgefüllt) auf p_H 2,2 ein, versetzt (in Anwesenheit von Ni) mit 0,2 bis 0,3 ml 3%iger Natriumdiäthyldithiocarbaminatlösung und extrahiert mit 3—4 ml Chloroform. Die Extraktion wiederholt man nochmals mit 0,1 ml Natriumdiäthyldithiocarbaminatlösung und 2—3 ml Chloroform und verwirft die Chloroformauszüge. Enthält die Lösung kein Ni, kann diese Extraktion unterbleiben. Zur wäßrigen Lösung gibt man 1 Tr. Perhydrol sowie 3 ml 0,7%ige Oxychinolinlösung in Chloroform und extrahiert 3—4 mal jeweils mit frischer Lösung, bis die organische Schicht farblos bleibt. Die wäßrige Lösung bringt man mit 2 ml 2 m Natriumacetatlösung auf p_H 5,5 -5,2, gibt 2 ml 0,7%ige Lösung von Hydroxychinolin in CCl_4 dazu, extrahiert das Aluminium und colorimetriert die CCl_4-Schicht. Die Empfindlichkeit beträgt 0,003%. — Bei Al-Gehalten über 1% verfährt man analog, doch soll die Austauschersäule 20 cm lang sein. Je nach Al-Gehalt entnimmt man aliquote Teile entsprechend 25—100 mg Al und verringert bei größeren Gehalten (über 2%) die Einwaage. Al eluiert man mit 100 ml 3 n Salzsäure aus dem Austauscher. Die Bestimmung erfolgt dann nach Zusatz von überschüssiger 0,01 m ÄDTA-Lösung und Rücktitration mit $Th(NO_3)_4$-Lösung.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 403—405 (1959) [Russisch]. Staatl. Wiss. Forsch.-Inst. f. Seltene Metalle (UdSSR). K. Hertzog

Tabelle. *Analysenlinien und Konzentrationsbereiche*

Element	Analysenlinie Å	Konzentrationsbereich ppm.
Al	3944,0	20— 250
Fe	2599,4	200—2000
Co	3453,5*	5— 100
Ti	3349,4*	20— 100
Sn	3262,3*	10— 20
V	3184,0*	20— 50
Ni	3002,5*	20— 100
Si	2881,6*	20— 600
Mg	2795,5*	10— 40
Mn	2576,1*	5— 25
B	2497,7*	0,1—0,8
Cr	4254,3	20—1500
Cu	3247,5	5—8000
Cd	2288,0	0,1—0,5

* Diese Linien werden in der II. Spektrenordnung benutzt.

Die spektrometrische Analyse von Zirkoniummetall führt C.L. Easterday[1] erstmalig mit der bei anderen Metallen bewährten point-to-plane Technik durch. Benutzt wird das 2 m production Control Quantometer (ARL). Über die günstigste Linienauswahl (teilweise gerätemäßig beschränkt) und den überstrichenen Konzentrationsbereich gibt die Tabelle Auskunft. Als beste Anregungsbedingung ergab sich ein fremd gezündeter Mittelspannungsfunke mit überdämpfter Entladungscharakteristik (50 μH, 200 Ohm, 20 μF). Die erhaltenen Ergebnisse sind besser als bei der bisher angewandten Technik, bei der das Metall verbrannt und die Oxyde, vermischt mit einer Trägersubstanz, im Bogen angeregt wurden. Die einzige im

Gerät verfügbare Zirkoniumvergleichslinie 2831,37 Å erwies sich für den gewählten Funken als zu schwach. Versuche mit dem Gesamtlicht (reflected beam) und Festzeitintegration ergaben gleich gute Erfolge, der letzteren Methode wurde der Vorzug gegeben.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1867—1868 (1959). Mallory-Sharon Metals Corp., Ashtabula, Ohio (USA). S. Eckhard

Die Analyse der Zirkoniumlegierung Zircaloy-2 auf Zinn, Eisen, Chrom und Nickel führen R. W. Ashley und R. W. Jones[1] röntgenfluorescenzspektralanalytisch nach zwei verschiedenen Methoden durch. — *Verfahren 1.* Die in Spanform anfallenden Proben wurden bei 1000 C in einem Muffelofen 1 Std verbrannt, die erhaltenen Oxyde gemahlen, mit der gleichen Gewichtsmenge an Cellulosepulver (Whatman, aschefrei für Chromatographie, standard grade) vermischt und in einer ARL-Brikettierpresse, Modell 4451, bei einem Druck von 420 at zu Pastillen mit 2,5 cm ⌀ gepreßt. An diesen Preßlingen wurden die Röntgenaufnahmen durchgeführt. Für die Aufstellung von Eichkurven wurden Zirkoniummetallproben bekannter Analyse in Schwefel-Flußsäure gelöst, zur Trockne abgeraucht, mit verd. Salpetersäure aufgenommen und mit gemessenen Mengen an Sn, Fe, Cr und Ni versetzt. Die Hydroxyde wurden gefällt, abfiltriert und zu Oxyden verascht, diese schließlich gemahlen und mit Cellulose wie die Proben selbst verpreßt. Zur Ermittelung des Blindwertes wurde auch eine Zirkoniumprobe ohne Zusatz mitgeführt. — *Verfahren 2.* Die Proben wurden in Schwefel-Flußsäure gelöst, zur Trockne abgeraucht und mit 6 n Salzsäure aufgenommen. Aus dieser Lösung wurde die Hauptmenge an Zirkonium (im allgemeinen 99% und mehr) durch eine molare Lösung von Thiophenyltrifluoraceton in Benzol in Anlehnung an das Verfahren von F. L. Moore[2] extrahiert (dreimalige Extraktion). Zur wäßrigen Phase wurde Cellulosepulver in der vierfachen Menge der Einwaage, weiter etwa $^1/_{25}$ der Einwaage an Aluminium als Trägersubstanz zur sicheren anschließenden Fällung der Hydroxyde mit Natronlauge zugesetzt. Man digerierte nach der Fällung 10—15 min und filtrierte. Die Mischung von Hydroxyden und Cellulose wurde wieder getrocknet und in gleicher Weise wie beim Verfahren 1 verpreßt. Für die Aufstellung von Eichkurven wurden hier Standardlösungen von Sn, Fe, Cr und Ni mit entsprechendem Al-Zusatz verwendet und in gleicher Weise behandelt. Durch einen kleinen Zr-Zusatz wurde die nicht vollständige Extraktion des Zirkoniums berücksichtigt. Die benutzte Röntgeneinrichtung bestand aus einem handelsüblichen Philips-Röntgenfluorescenzspektrographen Modell Nr. 52254 mit Scintillationszähler, Probendreheinrichtung und Verwendungsmöglichkeit für Helium. Außerdem wurde ein Impulshöhenanalysator (Atomic Instr. Co., Modell 510) benutzt. Gemessen wurden jeweils die Kα-Linien bei einer Zeitmessung für 64000 Impulse. Beide Seiten der Preßlinge wurden aufgenommen und die im allgemeinen um weniger als 1% abweichenden Ergebnisse gemittelt. Mit Rücksicht auf die in Luft 65% betragende Absorption der CrKα-Strahlung wurde einfach bei *allen* Messungen Helium verwandt. Die Benutzung des Impulshöhenanalysators verbesserte das Signal/Untergrundverhältnis bei Cr, Fe und Ni um den Faktor 10; bei Sn konnte die Streustrahlung von der SnKα-Strahlung nicht getrennt werden. Verfahren 1 benötigt etwa $^1/_4$ der für die chemische Analyse benötigten Zeit; Verfahren 2 ist nur doppelt so schnell wie die chemische Analyse, dafür empfindlicher als Verfahren 1. Die mitgeteilten Ergebnisse zeigen gute Übereinstimmung mit den chemisch erhaltenen Werten. Ein Versuch, mit der einzigen nicht durch Zirkonium gestörten Hafniumlinie, der Hf $L\gamma_1$ auch das Hafnium zu erfassen, wurde wieder aufgegeben. Die erreichte Empfindlichkeit war nicht besser als 0,02% Hf, was die obere Grenze des Hf-Gehaltes eines

reaktorgeeigneten Zircaloys darstellt. Es wird daher für die Hf-Bestimmung eine Neutronenaktivierungsanalyse[3] empfohlen.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1632—1635 (1959). Atomic Energy Canada Ltd., Chalk River Project, Ontario (Canada). — [2] Analyt. Chemistry **28**, 997 (1956); vgl. diese Z. **155**, 367 (1957). — [3] MACKINTOSH, W. D., u. R. E. JERVIS: Analyt. Chemistry **30**, 1180 (1958); vgl. diese Z. **168**, 139 (1959). S. ECKHARD

Die Sauerstoffbestimmung in ZrO_2, TiO_2, Cr_2O_3, Cu, Cd, Ni, Cr, Ti, Zr, Ni-Mo-Legierungen und Ni-W-Legierungen führen K. E. KLEINER und N. V. OBOLONČIK[1] nach dem früher[2] beschriebenen Verfahren — Umsetzung der Stoffe mit S_2Cl_2 und Bestimmung des entstandenen SO_2 — durch. Die Umsetzung der Oxyde und Metalle erfolgt bei 600—900° C in einem mit S_2Cl_2-Dämpfen beladenen Stickstoffstrom. Als Ofenmaterial wird Graphit verwendet, Quarz und andere Materialien werden bei diesen Temperaturen von S_2Cl_2 angegriffen. Zur Bestimmung von Oxyden in reinen Metallen müssen die Oxyde angereichert werden. Bei Ti und Zr kann dieses durch Bromierung bei 600—800° C und Abdestillieren der Bromide geschehen, TiO_2 und ZrO_2 werden dabei nicht angegriffen und der Umsetzung mit S_2Cl_2 unterworfen.

[1] Ukrain. chim. Ž. **25**, 370—373 (1959). [Russisch]. Inst. allg. anorg. Chem. Akad. Wiss. (USSR). — [2] KLEINER, K. E.: Ukrain. chim. Ž. **22**, 809 (1956); KLEINER, K. E., u. L. V. MARKOVA: Ukrain. chim. Ž. **23**, 236 (1957). H. NIESWAND

Zur Bestimmung von Sauerstoff in Reinstchrom erhitzen N. V. AGEEV, A. I. PONOMAREV und V. A. TRAPEZNIKOV[1] die Probe im Hochvakuum (10^{-5} Torr) 2—3 Std auf 850—900° C. Hierbei reagiert der in (und auf) der Probe vorhandene Sauerstoff mit dem Metall unter Bildung eines salzsäureunlöslichen Chromoxyds, welches gravimetrisch bestimmt wird: 2—5 g der Probe (bei Gehalten $< 0{,}005\%$ O_2: 8—10 g) werden mit Dichloräthan, Benzol oder Alkohol gewaschen und mit Aceton/Äther getrocknet und — gegebenenfalls auf einem Molybdän- oder Tantallöffelchen — in einer Quarzampulle im Hochvakuum (10^{-5} Torr) 2 Std auf 855 bis 900° C erhitzt. Man läßt die Probe noch unter Vakuum erkalten, entnimmt sie der Ampulle und erwärmt sie in einem Becherglas mit 100—200 ml 10%iger Salzsäure bis zur Auflösung. Dann läßt man die Lösung mit dem Ungelösten 2—4 Std — noch besser über Nacht — stehen, filtriert durch ein Blaubandfilter und wäscht mit kalter $4-5\%$iger Salzsäure nach, bis im Filtrat keine Cr^{III}-Ionen mehr nachzuweisen sind. Das Filter und der Niederschlag werden an der Luft getrocknet und dann im Porzellantiegel $1^1/_2$ Std bei 800—900° C geglüht. Aus der Auswaage berechnet sich der Gehalt an Sauerstoff zu: $\%\ O = 31{,}57 \cdot$ Auswaage/Einwaage. Die Genauigkeit der Methode beträgt etwa $\pm\ 10\%$ bei einer Erfassungsgrenze von $0{,}001\%$. Bei technischem Chrom wird der Fehler wegen der Bildung anderer Oxyde und Carbide größer. Verff. bestimmen nach dieser Methode den Sauerstoff in Chromproben verschiedener Körnung, finden eine Zunahme des Sauerstoffgehaltes mit abnehmender Teilchengröße und schreiben dies einer verstärkten Oberflächenadsorption zu. Verff. konnten ebenfalls nachweisen, daß bei größeren Probestücken der Sauerstoffgehalt im Innern um $30-40\%$ geringer als in den Randzonen ist. (Der Lösevorgang wird in mehrere Einzelschritte unterteilt und jeweils die Gewichtsabnahme der Probe und der Gehalt an Cr_2O_3 in der Lösung bestimmt.) Aus Untersuchungen an Elektrolytchrom ($0{,}8\%$ Sauerstoff) ergibt sich, daß der überwiegende Teil (etwa 90%) Sauerstoff im Metall in freier Form vorliegt.

[1] Ž. prikl. Chim. **32**, 2479—2487 (1959) [Russisch]. F. WUNDERLICH

Die spektrographische Analyse von Molybdän-Metallpulver, ein Problem, welches wegen der zunehmenden Bedeutung des Molybdäns als hochtemperaturfestes Metall besonders wichtig ist, beschreiben R. DYCK und TH. J. VELDER.[1]. Die spektrochemi-

schen Untersuchungen werden in 4 Gruppen je nach der verwendeten elektrischen und optischen Apparatur eingeteilt. In der Gruppe I wird mit dem großen Littrow-Quarz-Spektrographen von Bausch & Lomb im Wellenlängenbereich von 2400—3200 Å mit einem Hochspannungswechselstrombogen von 2200 V und 6 Amp. gearbeitet. Als Bezugselement wird Kobalt verwendet, dessen Linie 2685,3 Å in Beziehung gesetzt wird zu den Nachweislinien folgender Elemente: *Cr 2677,2* Å, *Fe 2483,3* Å, *Mn 2576,1* Å, *Ni 3002,5* Å, *Pb 2833,1* Å, *Si 2514,3* Å und *Sn 2840,0* Å. In der II. Gruppe wird der gleiche Spektrograph im Wellenlängenbereich von 3200—4100 Å benutzt und auch die gleiche elektrische Anordnung jedoch mit 4 Amp. In dieser Gruppe dient Nickel mit der Linie 3080,8 Å als Bezugselement und es werden bestimmt: *Al 3944,0* Å, *Ca 3933,7* Å, *Cu 3274,0* Å und *Mg 2795,5* Å. Für die III. Gruppe wird der „Dual Grating-Spectrograph" von Bausch & Lomb benutzt und im Gleichstrombogen, 300 V 7,5 Amp., werden mit der Bezugslinie Co 7085,0 Å folgende Elemente bestimmt: *Ba 4554,0* und *6141,7* Å, *K 7664,9* Å, *Na 5889,9* Å und *Sr 4607,3* Å. Die Gruppe IV umfaßt nur noch *Wolfram* mit dem gleichen Spektrographen und gleicher elektrischer Anordnung, jedoch nur 5 Amp. mit Mo 4006,0 Å als Bezugslinie und den Analysenlinien *W 4008,7* und *4102,7* Å. Das Analysenmaterial wird fein pulverisiert und mit 25—27 Teilen Graphitpulver vermengt, wobei in den Gruppen I—III Kobalt bzw. Nickel als Bezugselement zugegeben werden. Für die Bestimmung von Wolfram wird das Molybdänpulver im Verhältnis 1:1 mit Zinkoxydpulver vermengt. Das pulverförmige Analysenmaterial wird in allen Fällen in die Bohrung von Graphitelektroden eingefüllt und daraus angeregt. Die Auswertung erfolgt über Eichkurven, die mit Hilfe von synthetisch hergestellten Standardproben aufgenommen werden. Der mittlere Fehler der Bestimmungen liegt in der Größenordnung von 7—17%.

[1] Analyt. Chemistry **31**. 1640—1643 (1959). Sylvania Electric Products Inc., Towanda, Pa. (USA). J. VAN CALKER

Die Bestimmung von Antimon in Molybdänmetall und Molybdaten kann nach A. I. LAZAREV und V. I. LAZAREVA[1] colorimetrisch mit Methylviolett erfolgen, wenn das Molybdän mit Citronensäure komplex gebunden wird. — *Analysengang.* 1 g Mo-Metall löst man in 10 ml 1:2 verd. Salpetersäure und 4 ml 1:1 verd. Schwefelsäure unter schwachem Erwärmen. Man raucht 3—5 min lang die Schwefelsäure teilweise ab, versetzt mit 10 ml 1:1 verd. und dann mit 5 ml konz. Salzsäure und gibt 4 g Citronensäure dazu. Man erhitzt zum Sieden, läßt in der Hitze bis zum Lösen des Niederschlages stehen und spült mit 4 ml 1:1 verd. Salzsäure in einen Scheidetrichter. Zur Lösung gibt man 3 Tr. 10%iger $SnCl_2$-Lösung sowie nach 1 min 1 ml 10%ige $NaNO_2$-Lösung und läßt 5 min unter öfterem Umschütteln stehen. Dann fügt man 0,5 ml gesätt. Harnstofflösung dazu und schüttelt 20 sec. Man verdünnt mit 60 ml Wasser, schichtet auf die Lösung 0,5 ml 0,1%ige wäßrige Methylviolettlösung und schüttelt mit 10 ml Toluol 1 min durch. Die Toluolschicht filtriert man nach 5 min und colorimetriert mit Grünfilter. Es können noch $5 \cdot 10^{-6}$% Sb im Mo bestimmt werden. Bei der Analyse von Molybdaten löst man in Salpetersäure und verfährt weiter wie oben.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**. 405—406 (1959). [Russisch]. Industrieinst., Kujbyšev (UdSSR). K. HERTZOG

Eisen, Stahl. In einem weiteren Bericht[1] des Chemikerausschusses des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute nennen G. WOLLWEBER und R. FEHLE[2] die *Anforderungen, die in einem Edelstahlwerk an die spektrometrische Untersuchung gestellt werden müssen*, da der Konzentrationsbereich einiger Elemente sehr groß ist. Besonders behandelt wird die Bestimmung von *Si* in *Siliciumstählen*. Die kritisch gedämpfte

Anregung (10 μF, 5 Ohm, 50 μH), die für die Betriebsuntersuchung aller Elemente benutzt wird, ergibt für Si, gemessen an der chemischen Bestimmung, zu große Unterschiede. Befriedigende Ergebnisse liefert dagegen die oscillierende Anregung mit den Daten 5 μF, 5 Ohm und 50 μH.

[1] Vgl. diese Z. **173**, 321 (1960); **174**, 213, 214 (1960); **175**, 145, 146 (1960). — [2] Arch. Eisenhüttenwes. **30**, 655—657 (1959). S. Eckhard

H. Hildebrand und W. Diehl[1] berichten über *Erfahrungen mit einem Gitterspektrometer*, das als Einzelgerät im Physikalischen Institut der Universität Gießen nach Angaben von H. Diebel und W. Hanle[2] gebaut wurde und seit 4 Jahren in 24stündigen Schichten eingesetzt ist. F. Thorn[3] hatte bereits früher den Betrieb mit diesem Gerät beschrieben. Verff. diskutieren hier Fragen der Organisation und aufgetretene verhältnismäßig geringfügige Störungen, die in keinem Fall längere Ausfallzeiten verursacht haben. Durch diesen Umstand war die Sicherheit im Schmelzbetrieb gewährleistet.

[1] Arch. Eisenhüttenwes. **30**, 659—660 (1959). — [2] Arch. Eisenhüttenwes. **28**, 127 (1957); vgl. diese Z. **160**, 151 (1958). — [3] Arch. Eisenhüttenwes. **28**, 133 (1957); vgl. diese Z. **160**, 151 (1958). S. Eckhard

Th. K. Willmer und W. Liedtke[1] berichten über den *Einsatz des 1,5 m Production Control Quantometers (ARL)* hauptsächlich für die Erfordernisse eines kürzlich neu erstellten LD-Stahlwerkes. Verff. haben im Gegensatz zu Erfahrungen an anderen Stellen nicht die geringsten Schwierigkeiten mit der *Phosphorbestimmung* (P I 2149 Å) gehabt und schließen daraus mit Recht, daß trotz prinzipieller konstruktiver Übereinstimmung der Geräte einer Herstellerfirma individuelle Unterschiede, wahrscheinlich als Folge unterschiedlicher optischer Justierung auftreten. Die dringend benötigte spektrometrische Kohlenstoffbestimmung (C III 2297 Å) konnte trotz aller Bemühungen noch nicht mit hinreichender Genauigkeit durchgeführt werden. Die Ausfälle des Gerätes wurden über 15 Monate hin aufgezeichnet. Der im ungünstigsten Fall 60 min pro Tag betragende mittlere Ausfall konnte schließlich auf 6 min gesenkt werden.

[1] Arch. Eisenhüttenwes. **30**, 713—714 (1959). S. Eckhard

Die Berichtsreihe schließt J. Bruch[1] ab mit einer *Darstellung der Verhältnisse im Gußstahlwerk Witten, das hauptsächlich Edelstähle* herstellt. Verf. hat ein photographisches Gerät (1,5 m-Gitterspektrograph ARL) selbst mit einer elektronisch registrierenden Einrichtung belgischer Herkunft (Macq) ausgerüstet; die elektronische Kamera hat an Stelle der üblichen Metallausgangsspalte Quarzglasplättchen von vernachlässigbarer Dicke, auf der die Spalte photographisch in einer dünnen Silberschicht erzeugt wurden. Eine weitere Besonderheit der Einrichtung beruht in der Verwendung gekrümmter Ausgangsspalte. Ausführlich beschrieben wird die sorgfältige Justierung der einzelnen Spektrallinien auf die Kathode der Photoröhre; in der Diskussion ergibt sich, daß man nicht den Eingangsspalt, sondern das Gitter abbilden sollte, um optimale Verhältnisse zu erhalten, und daß man die Herstellungsfirmen zu entsprechenden Änderungen veranlassen sollte. Als Anregung verwendet Verf. einen fremd gezündeten Mittelspannungsfunken mit schwach oscillierender Charakteristik (10 μF, 3 Ohm, 50 μH) und verbessert damit gegenüber anderen Anregungen die Wiederholbarkeit. In der anschließenden Erörterung gibt S. Eckhard[2] einen ersten *kritischen Erfahrungsbericht über das neue Spektrometer der Firma Leitz*, das auf Grund der Arbeiten von H. Diebel und W. Hanle[3] in Verbindung mit der TH München und der Fa. RSV als erstes Seriengerät gebaut wurde. Es handelt sich um ein 2 m-Gerät (Runge-Paschen-Aufstellung) mit 8,4 Å/mm Dispersion und einem theoretischen Auflösungsvermögen von 48000,

beides in der I. Spektrenordnung. Durch das Fehlen einer Abtastautomatik ist dieses Gerät bemerkenswert einfach. Durch eine Bereichfortschaltung ist eine gute Lösung zur Vergrößerung des Meßbereiches (auf das 5fache) gefunden worden. Einige kleinere Änderungen für den praktischen Betrieb werden vorgeschlagen. Die weitere Diskussion gilt Fragen der Zusammenarbeit zwischen den Eisenhüttenlaboratorien und der Möglichkeit der personellen Einsparung durch den Einsatz der automatischen Spektrometer.

[1] Arch. Eisenhüttenwes. **30**, 715—721 (1959). — [2] Arch. Eisenhüttenwes. **30**, 719 (1959). — [3] Arch. Eisenhüttenwes. **28**, 127 (1957); vgl. diese Z. **160**, 151 (1958).
S. Eckhard

Die Bestimmung des Fluorgehaltes von Beizbädern in der Stahlindustrie führen V. F. Mal'cev und V. P. Novak[1] amperometrisch durch, wobei Verff. sowohl den Gesamtfluorgehalt als auch das nicht komplex gebundene Fluor bestimmen. Als Titrant wird eine Eisen(III)-chloridlösung verwendet, die nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes zu einem starken Anstieg der Stromstärke führt: *a) Bestimmung des freien Fluorions.* 5 ml der Beizbadfüllung werden mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. 5 ml dieser Lösung werden mit 5 ml Äthanol und 1—2 g Natriumchlorid versetzt und nach Zugabe von 1 Tr. Universalindicator auf p_H 5—6 dadurch gebracht, daß man entweder 2%ige Salpetersäure oder 2%ige Natronlauge zutropfen läßt. Dann titriert man amperometrisch mit einer $FeCl_3$-Lösung, die 0,010—0,012 g Fe^{III}/Liter enthält (rotierende Platinelektrode, 400—600 U/min, angelegtes Potential 0,5 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode). *b) Gesamtfluorgehalt.* 5 ml der Beizbadfüllung werden im 100 ml-Meßkolben mit Wasser verdünnt, mit 10 ml 20%iger Natronlauge versetzt und auf 50—70° C erwärmt. Nach Abkühlen wird zur Marke aufgefüllt und wie oben titriert. — Der Zeitbedarf für eine Analyse beträgt 5—7 bzw. 20 min. Die Fehlerbreite überschreitet nicht 1%.

[1] Zavodskaja Lab. **25**, 1296—1297 (1959) [Russisch]. Ukr. wiss. Röhreninstitut, Ukrain. SSR.
H. Wunderlich

Das Verhalten der synthetisch dargestellten Nitride von Eisen, Mangan, Silicium, Chrom und Aluminium gegenüber Brommethan und Jodmethan bei Zimmertemperatur und 60° C und gegen Halogenester bei Siedetemperatur untersucht Y. Okura[1]. Zweck der Arbeit ist es, zu erkennen, wie weit die Bestimmung von *Aluminiumnitrid in Stählen* nach der Methode von H. F. Beeghly[2] (Extraktion der Probe mit Halogenestern und anschließende Bestimmung des löslichen Stickstoffs im Rückstand) von den anderen Nitriden verfälscht wird. Dabei zeigt sich, daß die Aluminiumbestimmung nicht gestört wird durch Eisennitride, sehr wenig durch Mangannitride, wohl aber durch Silicium- und Chromnitride, besonders durch Cr_2N.

[1] Jap. Analyst **8**, 639—646 (1959). [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.). Kamaishi Works, Fuji Iron and Steel Co. Ltd. — [2] Analyt. Chemistry **21**, 1513 (1949); **24**, 1095 (1952).
G. Denk

Im Anschluß an die vorstehende Untersuchung[1] beschreibt Y. Okura[2] die *Bestimmung von Aluminiumnitrid in Stählen.* Nach der Extraktion mit Methylbromid wird aus dem Rückstand das Ammoniak abdestilliert und nach Nessler ermittelt. Aluminium wird colorimetrisch als Oxinat gemessen. Auch in dem mit Methylbromid gelösten Anteil werden Stickstoff und Aluminium bestimmt. Gegenüber Halogenestern hat Methylbromid den Vorteil, daß es leichter aus der Lösung verflüchtigt werden kann. *Arbeitsvorschrift.* Man rührt 1 g des Stahls bei Zimmertemperatur 2 Std mit 4—5 ml Brom und 50—100 ml Methanol, filtriert durch ein Filtrierpapier, welches vorher mit heißer verdünnter Schwefelsäure, Wasser und Methanol gewaschen wurde und trocknet den Rückstand bei 105° C. Dann behandelt man Nieder-

schlag + Filter 2 Std mit verd. Schwefelsäure, verdünnt mit 1 n Natronlauge auf 150 ml und destilliert unter vermindertem Druck bei Zimmertemperatur. Im Destillat bestimmt man Stickstoff colorimetrisch mit Neßlers Reagens. Das in der zurückbleibenden Lösung vorliegende Aluminium führt man in das Oxinat über, extrahiert dieses mit Benzol und ermittelt Aluminium dann ebenfalls colorimetrisch. Das Filtrat von der Einwaage säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an, dampft zur Trockne ein, zieht den Rückstand mit Wasser aus, verdünnt mit 1 n Natronlauge auf 150 ml, destilliert im Vakuum und bestimmt N und Al wie oben.

[1] Okura, Y.: Jap. Analyst **8**, 639 (1959); vgl. das vorstehende Referat. — [2] Jap. Analyst **8**, 646—655 (1959). [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.). Kamaishi Works, Fuji Iron and Steel Co. Ltd. (Japan). G. Denk

Für die spektrochemische Bestimmung von Kohlenstoff in Stahl und Grauguß benutzen R. Plathe und G. Beinroth[1] die Linie C III 2296,89 Å. Gemäß der vorhandenen Laboratoriumseinrichtung beschränken sie sich auf photographisches Arbeiten und kommen im wesentlichen zu gleichen Ergebnissen wie F. Garton[2], insbesondere, was den Einfluß des Kohlensäuregehaltes der Luft angeht. Verff. weisen darauf hin, daß bisher ein ganzes Dutzend Fe-Linien als Eisenvergleichslinien vorgeschlagen worden sind, und schließen daraus, daß keine in der näheren Umgebung der Kohlenstofflinie zur Verfügung stehende Eisenlinie einen besonderen Vorteil aufweist. Sie benutzen Fe 2298,23 Å (durch Nickel gestört) und Fe 2279,92 Å (ungestört). Ref. teilt nicht die Ansicht der Verff. Die von Garton[2] herangezogene Linie Fe III 2295,86 Å ist vom gleichen Ionisierungsgrad wie die Kohlenstofflinie 2297 Å. Dieses Analysenlinienpaar stellt also ein sogenanntes homologes Paar dar. Garton war es, der so die spektrographische Analyse von Kohlenstoff im Stahl einen entscheidenden Schritt weiterbrachte.

[1] Chem. Techn. **11**, 587—593 (1959). Amt Material- u. Warenprüfung, Halle (Saale). — [2] Spectrochim. Acta (London) **3**, 68 (1947). S. Eckhard

Das Chlorvakuumverfahren zum Freilegen der Oxydeinschlüsse in Stählen haben W. Koch und O. Gautsch[1] dadurch vereinfacht, daß sie das Halogen in den Schenkel oder in den vorderen Teil eines Glasrohres, das zu trennende Phasengemenge in den hinteren Teil des Rohres einbringen. Das Rohr wird anschließend unter Tiefkühlung des Halogens evakuiert und zugeschmolzen. Man kann nun durch Kühlen oder Erhitzen des Halogens auf eine bestimmte Temperatur einen passenden Dampfdruck einstellen, das Phasengemisch im hinteren Teil des Rohres auf die gewählte Temperatur erhitzen und so erreichen, daß die Reaktionen zwischen Halogen und isoliertem Rückstand unter genau definierten Bedingungen ablaufen. Die Versuche wurden außer mit Chlor auch mit Brom, Jod, Jod(III)-chlorid sowie mit Gemischen von Chlor mit Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform durchgeführt. Über die Reaktionen der wichtigsten Gefügebestandteile unter den angegebenen Bedingungen wird ausführlich berichtet. Es ergibt sich unter anderem, daß bei unlegierten beruhigten Stählen selbst große Überschüsse an Eisencarbiden und Sulfiden sowie die Nitride und Phosphide des Eisens bei 250° C in 2mal 4 Std vollständig zu chlorieren und bei 700° C in 4 Std durch Sublimieren vollständig abzutrennen sind. Die Aluminiumnitride verbleiben aber bei den Oxydeinschlüssen. Größere Mengen von Chromcarbiden in legierten Stählen brauchen zur Chlorierung bei 350° C Reaktionszeiten bis zu 30 Std und zur Abtrennung Sublimationszeiten von rund 18 Std bei 700° C.

[1] Arch. Eisenhüttenwes. **30**, 723—730 (1959). Max-Planck-Inst. f. Eisenforsch., Düsseldorf. A. Kurtenacker

Mit der Bestimmung des Sauerstoffs in Gußeisen befassen sich H. Gotô, S. Suzuki, J. Kimura und A. Onuma[1]. Verff. greifen dabei auf die Methode der fraktionierten Vakuumaufschmelzung[2] zurück, die bisher in Japan nicht angewandt wurde, und benutzen für ihre Untersuchungen die früher[3] beschriebene Gasanalysenapparatur und ein Zinnbad zum Aufschmelzen. Nach ausreichender Entgasung des Graphittiegels und Absenkung des Blindwertes nach Einwurf des Zinns auf weniger als 0,1 ml in 30 min (1750° C) wird die Temperatur auf 1050° C gesenkt und die Gußeisenprobe in die Schmelze eingeworfen. Bei dieser Temperatur wird FeO reduziert. Die Temperatur wird dann schrittweise gesteigert, *MnO* bei 1150° C, SiO_2 bei 1450 C (einmal ist 1400° C angegeben) und schließlich Al_2O_3 bei 1750° C reduziert. Für jede dieser Fraktionen wird die gasanalytische Sauerstoffbestimmung durchgeführt. TiO_2 konnte nicht getrennt erfaßt werden. Aus Vergleichswerten mit anderen Methoden (elektrolytische Isolierung, Chlorierungsmethode) wird vorsichtig geschlossen, daß Al_2O_3 und TiO_2 gemeinsam reduziert werden. Der Zeitbedarf für die Einzelextraktionen wird für FeO und MnO mit 30—60 min, für SiO_2 und Al_2O_3 mit 30—45 min, insgesamt also mit 2—3,5 Std angegeben. (Bemerkung des Ref.: Die Reduzierbarkeit des Al_2O_3 bei Temperaturen unter 2000° C erscheint auf Grund neuerer Arbeiten sehr fraglich, vgl. z. B. die Veröffentlichung von K.-D. Unger, K.-G. Schmitz, K. H. Gerdom und H. Schenck[4].)

[1] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A, **11**, 271—275 (1959). Res. Inst. Iron, Steel and Other Metals (Japan). — [2] Reeve, L.: Trans. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr. **113**, 90 (1934). — [3] Gotô, H., u. S. Suzuki: J. Japan Inst. Metals **19**, 89 (1955); Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., A 8, 25 (1956). — [4] Arch. Eisenhüttenwes. **30**, 411 (1959). S. Eckhard

M. E. Vdovenko und N. E. Spivakovskaja[1] schlagen vor, die *jodometrische Chrombestimmung in Stählen* in Gegenwart von ÄDTA bei p_H 1,5—2,0 durchzuführen, da in diesem p_H-Bereich die Reaktion von $Cr_2O_7^{2-}$ mit KJ noch schnell vor sich geht, während Vanadat nur sehr langsam reagiert. Bei höheren p_H-Werten (p_H 4—6) kann Eisen störend wirken. — *Arbeitsweise.* Man löst 0,1—0,2 g Stahl in 20 ml 1:4 verd. Schwefelsäure und versetzt gegen Ende des Lösens mit einigen Tropfen konz. Salpetersäure. Man erhitzt bis zum Erscheinen weißer Nebel, verdünnt dann mit 50 ml Wasser, erwärmt, filtriert von etwa ausgeschiedener Wolframsäure ab, wäscht mit Schwefelsäure und erhitzt das Filtrat. Dazu gibt man 1 ml 1%ige $AgNO_3$-Lösung, 1,5—2,0 g Ammoniumpersulfat und kocht bis zur Rosafärbung und dann noch 3 min. Das Permanganat und den Persulfatüberschuß zerstört man durch Zugabe von 5 ml 1%iger NaCl-Lösung und 15—20 minütiges Kochen. Man verdünnt die Lösung auf etwa 150 ml und bringt mit 20%iger Sodalösung auf p_H 1,5—2 (Tüpfeln gegen Methylviolett, Umschlag bei p_H 1,5 von Grün nach rein Blau). Dann gibt man 1,0—1,5 g KJ und nach 5 min 3 g ÄDTA sowie 0,5 g Natriumacetat dazu und titriert innerhalb von 2 min mit 0,1 n Thiosulfatlösung.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 416—417 (1959). [Russisch]. Inst. allg. anorg. Chem., Akad. Wiss. Ukrain. SSR. K. Hertzog

Nickel, Chrom, Molybdän und Niob in 18/8-Stählen bestimmen R. W. Jones und R. W. Ashley[1] durch *Röntgenfluorescenzspektralanalyse der wäßrigen Lösungen.* Das Verfahren lehnt sich unter Verzicht auf eine Eisenbestimmung an die Arbeitsweise von L. Silverman und W. W. Houck[2] an, erreicht aber eine bessere Genauigkeit (besser als 1% relativ gegenüber etwa 3%). Man löst eine 0,5 g-Stahlprobe in 10 ml Königswasser. *Niob* wird wegen der Schwierigkeit, es neben den anderen Elementen in Lösung zu halten, chemisch in üblicher Weise mit SO_2 als Nb_2O_5 abgetrennt. Der bei 800 C geglühte Niederschlag wird mit 1 g Cellulosepulver

(Whatman, aschefrei für Chromatographie, standard grade) zu einer Pastille von 2,5 cm ⌀ gepreßt (ARL-Brikettierungspresse, Modell 4451, 420 at). Im Filtrat der Niobfällung werden die anderen Elemente in Lösung bestimmt. Es wird ein Philips-Röntgenfluorescenzspektrograph in Standardausrüstung benutzt. Nb K_α ($2\theta = 21.35°$). Zeitmessung für 256000 Impulse. Untergrundmessung für $2\theta = 19{,}50°$ (64000 Impulse). Die Preßlinge werden beidseitig aufgenommen und während der Aufnahme bewegt. Für die Lösungsanalyse auf *Mo*, *Ni* und *Cr* werden ebenfalls die K_α-Linien benutzt. Für die Berücksichtigung des Untergrundes an der Mo-Linie werden Lösungen molybdänfreier Stähle aufgenommen. Bei Cr und Ni wird auf eine Untergrundkorrektur verzichtet.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1629—1631 (1959). Chalk River Project, Ontario (Canada). — [2] U.S. Atomic Energy Comm., Rept. NAA-SR 1788. S. Eckhard

Zur Zersetzung von Chrommagnesiten empfehlen Ju. I. Usatenko und E. A. Klimkovič[1] den Sinteraufschluß mit Natriumcarbonat. — *Ausführung.* Man mischt 0,5 g der fein gepulverten Probe mit 0,4 g wasserfreiem Natriumcarbonat und glüht 10 min bei 1000° C. Hierauf überträgt man die gesinterte Masse in einen 100 ml-Kolben, übergießt mit 15 ml Wasser und portionenweise mit im ganzen 20 ml konz. Schwefelsäure, erhitzt und hält etwa 10 min im Sieden. Da ein Teil des Chroms während des Kochens zu Chrom(III) reduziert wird, behandelt man vor der Chrombestimmung mit Ammoniumperoxydisulfat und titriert dann mit Eisen(II)-lösung in Anwesenheit von Phenylanthranilsäure als Indicator. Die Resultate sind auf wenige Zehntel Prozente (relativ) genau.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 1295—1296 (1959) [Russisch]. Chem.-technolog. Inst. Dnepropetrovsk (UdSSR). A. Kurtenacker

Eine flammenphotometrische Lithiumbestimmung in Silicatgesteinen und Waschlösungen beschreiben H. L. Howling und P. E. Landolt[1]. Liegen *feste Proben* vor, so wird eine solche Menge, die 0,5—25 mg Lithium enthält, in eine Platinschale gegeben, mit Wasser angefeuchtet und mit 5—10 Tr. Salpetersäure, 10—20 Tr. Schwefelsäure und ungefähr 30 ml Flußsäure behandelt. In einem Sandbad wird die Probe nahezu eingetrocknet, erneut 30 ml Flußsäure zugegeben und bis zum Auftreten von starken Schwefelsäuredämpfen eingetrocknet. Danach wird abgekühlt, etwas Wasser und 10 Tr. Schwefelsäure zugesetzt und wieder eingedampft. Das wird solange wiederholt, bis alles Lithiumfluorid in Sulfat übergeführt worden ist. Der abgekühlte Rückstand wird mit 30 ml Wasser verdünnt, 1 Std auf das Sandbad gestellt und so viel Wasser nachgegeben, daß das Volumen gehalten wird. Danach wird das Ganze in einem 250 ml-Erlenmeyer-Kolben gekocht, festes Calciumcarbonat bis zum Methylrot-Umschlag zugesetzt, 10 Tr. 3%iges Wasserstoffperoxyd zugegeben, und anschließend gekocht, um alles Kohlendioxyd auszutreiben. Im Falle *flüssiger Proben* wird eine solche Menge, die 1—5 mg Lithium enthält mit Wasser auf 75 ml aufgefüllt und analog wie die festen Proben mit festem Calciumcarbonat und 3%igem Wasserstoffperoxyd behandelt. In beiden Fällen werden die Lösungen filtriert und auf eine Konzentration von 0,005—0,05 g Li/l eingestellt. Zu den Filtraten werden 10 Vol-% Citratpufferlösung gegeben (je 454 g Citronensäure und Diammoniumcitrat auf 2 l Wasser). Die Lösungen werden mit einem Beckman-DU-Spektralphotometer unter Verwendung einer Knallgasflamme auf ihren Lithiumgehalt untersucht. Gemessen wird die Linie 671 nm mit einer Spaltbreite von 0,1 mm.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1818—1819 (1959). Arthur D. Little, Inc., Cambridge, Mass. (USA). F. Rosendahl

Ein Aufschlußverfahren zur Borbestimmung in Silicaten beschreibt Y. Moriya[1]. Man schmelzt die Probe mit einer Mischung aus 2 Teilen Soda und 1 Teil Zinkoxyd 10 min lang bei 900° C. Das Bor kann mit Wasser aus dem erkalteten Schmelzkuchen extrahiert werden, während das Silicium fast vollständig unlöslich zurückbleibt. In der wäßrigen Lösung läßt sich die Borsäure nach Mannitzusatz wie üblich titrieren. Die Bestimmung kann in weniger als 2 Std mit einer Genauigkeit von $\pm$ 1% durchgeführt werden.

[1] Jap. Analyst 8, 667—671 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Osaka, Ind. Res. Inst. (Japan). Klaus Brodersen

Die Bestimmung von Thorium in Erzen nach M. M. Tillu und V. T. Athavale[1] entwickeln V. T. Athavale, K. P. Oke und M. M. Tillu[2] zur *Schnellbestimmung von Mikrogramm-Mengen von Thorium in Ilmenitsand*. Das Prinzip der Thoriumfällung als Jodat[3] bleibt dabei erhalten, die Endbestimmung erfolgt spektralphotometrisch mit *Thorin als Farbreagens*. Es gelingt so, weniger als 0,05% Monazit in Ilmenitsand zu bestimmen. — *Arbeitsweise. Aufschluß und Vorbehandlung*. Man schmelzt 1 g Probe mit 5—6 g Na_2O_2, löst die abgekühlte Schmelze in 100 ml Wasser und säuert mit Salzsäure (1:1) an. Falls kein Ti oder Zr anwesend ist, fügt man 10 mg ZrO_2 hinzu. Sonst kann die Zugabe unterbleiben. Man fällt nun bei 90° C mit Ammoniak, läßt 30 min auf dem Wasserbad und filtriert, bringt den Niederschlag in eine Platinschale, fügt nach Verbrennen des Filters 20 ml Flußsäure hinzu (5 ml konz. Säure auf 100 ml mit Wasser verdünnt) und dampft unter Rühren mit einem Platinstab auf dem Wasserbad auf 8 ml ein. Nach Wiederholung des Eindampfens mit 10 ml Flußsäure auf wieder 8 ml verdünnt man mit 30 ml Wasser, fügt die Lösung von 10 mg Lanthanoxyd in verd. Salpetersäure (1 ml = 1 mg La_2O_3) in der Wärme hinzu, rührt um und läßt über Nacht stehen. Der filtrierte Niederschlag wird 2mal mit 10—15 ml 5%iger Flußsäure und 2mal mit Wasser gewaschen, nach vorsichtigem Veraschen des Filters bei 600° C geglüht und nach Abkühlen mit wenigen Tropfen Wasser, 0,5 ml Schwefelsäure und 1 Tr. Flußsäure befeuchtet. Man dampft zur Trockene und erhitzt auf kleiner Bunsen-Flamme (etwa 450° C) bis zum Verschwinden der Dämpfe. Man versetzt mit 15 ml konz. Salpetersäure und dampft zur Trockene und wiederholt das Eindampfen 2 oder 3 mal mit je 15 ml Salpetersäure. Schließlich fügt man 2 ml Salpetersäure (1:1) und 5 ml Wasser hinzu, filtriert und verdünnt auf etwa 16 ml. — Zur *Fällung als Jodat* versetzt man mit 5 Tr. 3%igem Wasserstoffperoxyd, 0,5 ml 10%iger Oxalsäurelösung, 5 mg Quecksilberoxyd [1 mg HgO in 1 ml Salpetersäure (1:1)] und 3 ml Kaliumjodatreagens [10 g KJO_3 in 200 ml Salpetersäure (1:1) auf 1 l verdünnt]. Man läßt den Niederschlag über Nacht stehen, filtriert und wäscht. Mit einer Mischung von Salz- und schwefliger Säure spült man in den Kolben zurück, wäscht das Filter bis das Jodat zersetzt und alles Jod vom Filter verschwunden ist. Nun dampft man die erhaltene Lösung mit 1 ml Perchlorsäure zur Trockene, fügt 0,5 ml Salzsäure und 20 ml Wasser hinzu. — Die *spektralphotometrische Bestimmung* erfolgt, indem man zu dieser Lösung 3 ml 0,1%ige wäßrige Thorinlösung zusetzt, auf 25 ml auffüllt und bei 545 nm photometriert.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 62, 324 (1954); vgl. diese Z. **145**, 216 (1955); **147**, 121 (1955). — [2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 528—531 (1959); Atom. Energy Establ. Trombay, Bombay (Indien). — [3] Vgl. dazu Grimaldi, F. S., L. B. Jenkins u. M. H. Fletcher: Analyt. Chemistry **29**, 848 (1957); vgl. diese Z. **160**, 438 (1958). R. Ellmer

Die komplexometrische Thoriumbestimmung in Erzen und Mineralien neben Ca, Ti, Zr und Seltenen Erden beschreibt F. V. Zajkovskij[1]. Ca und die Seltenen Erden stören die Bestimmung nicht, von der Hauptmenge Ti und Zr wird durch

Jodatfällung, vom Rest durch Fällung mit Acetondioxalsäure getrennt. Als Indicator bei der komplexometrischen Titration dient Fe^{III}-Rhodanid. — *Arbeitsweise.* 5–50 mg der Probe mischt man in einem Tiegel mit ~ 1 g Na_2O_2 und 4 bis 5 mg Fe_2O_3, bedeckt mit 1–2 g Na_2O_2 und schließt bei 550° C etwa 2—3 min lang auf. Den Schmelzkuchen kocht man 10 min lang mit 50—80 ml Wasser aus, filtriert nach 25 min und wäscht 2—3mal mit 0,5%iger Natronlauge nach. Die Hydroxyde löst man mit 9 ml heißer, 1:2 verd. Salpetersäure und 10 ml heißem Wasser vom Filter und wäscht mit 5—6 ml Wasser nach. Die Lösung versetzt man mit 1 Tr. Perhydrol, kühlt auf 1—5° C, fügt 5 ml 60%ige Weinsäurelösung, 0,5 ml 3%ige $Hg(NO_3)_2$-Lösung sowie 10 ml 6%ige KJO_3-Lösung zu und verdünnt mit Wasser auf etwa 50 ml. Bei geringen Mengen Th, Ti und Zr entsteht nur eine Trübung. Nach 45 min filtriert man, wäscht mit 20—25 ml KJO_3-Lösung (6 g KJO_3, 3 ml Perhydrol und 30 ml konz. Salpetersäure in 500 ml) nach und löst den Niederschlag in 10—15 ml heißer 20%iger Salzsäure. Man wäscht 2—3mal mit 10—15 ml heißem Wasser nach und dampft das Filtrat auf etwa 1 ml ein. — Enthielt das Ausgangsmaterial nur wenig Th, Ti und Zr, versetzt man die Lösung mit 5—6 ml konz. Salzsäure, 5—6 Tr. Formaldehydlösung und dampft auf 0,5 ml ein. Man wiederholt die Operation bis zur vollständigen Entfernung von Jod, verdünnt mit 6—8 ml Wasser, bringt mit Ammoniak auf p_H 2—3 (Kongopapier), gibt 1%ige Ascorbinsäurelösung bis zur Entfärbung und noch 0,2 ml Überschuß dazu, filtriert und füllt mit 0,09 n Salzsäure auf 25 ml auf. In dieser Lösung bestimmt man das Thorium photometrisch mit Arsenazo. — Bei höherem Th-Gehalt nimmt man mit 30—40 ml Wasser auf, gibt 0,5 ml 25%ige $CaCl_2$-Lösung dazu und bringt mit gesätt. Natriumacetatlösung auf p_H 5 (Kongopapier). Man verdünnt auf etwa 50 ml, gibt 7,5 ml Acetondioxalsäure dazu und verfährt weiter wie früher beschrieben[2]. — Zur komplexometrischen Bestimmung versetzt man 10—15 ml der Analysenlösung mit 1 ml 30%iger KSCN-Lösung und notfalls mit etwas Eisen(III)-salzlösung. In einer Blindprobe mit gleichem Eisengehalt bestimmt man dieses durch Titration mit 0,002 m oder 0,005 m ÄDTA-Lösung bei 60° C. In der Analysenlösung titriert man dann ebenfalls bei 60° C mit ÄDTA-Lösung bis zur Entfärbung. Die Methode gibt gut reproduzierbare Ergebnisse. Eine Bestimmung dauert 8—12 Std. Durch die photometrische Bestimmung mit Arsenazo können Gehalte von 0,005 bis 3—4% Th neben 60—70% Ti und Zr erfaßt werden.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 440—444 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) — [2] Zajkovskij, F. V., u. L. I. Gerchardt: Ž. anal. Chim. **13**, 513 (1958); vgl. diese Z. **168**, 364 (1959). H. Nieswand

Unterschiede zwischen der colorimetrischen und der gravimetrischen Molybdänbestimmung in Erzen, Konzentraten und Abbränden von bis zu 4% stellen S. M. Boldina und N. T. Kazanceva[1] fest. Das zur Herstellung der Standardlösungen zur Colorimetrie verwendete Molybdän ist zudem nur 99,42%ig. Zur Festlegung einheitlicher Analysenmethoden soll Molybdän in Erzen und Abbränden colorimetrisch gegen Standardlösungen aus metallischem Molybdän, Molybdän in Industrieprodukten nach der „GOST"-Vorschrift bestimmt werden.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 661 (1959) [Russisch]. K. Hertzog

Bei der colorimetrischen Schnellbestimmung von Nickel in Kobalt-Arsenerzen mit Diacetyldioxim kann das Magnesium nach Ju. N. Luščik[1] mit ÄDTA gebunden werden. Wesentlich ist, daß die Zugabe von ÄDTA erst nach dem Zusatz des Diacetyldioxims erfolgt, da sich sonst nicht die Färbung des Dioximkomplexes ausbildet. — *Analysengang.* Je nach Ni-Gehalt löst man 0,5—2,0 g der Erzprobe in 10 ml Salzsäure (D 1,19), gibt noch 7 ml Salpetersäure (D 1.4) dazu, dampft zur Trockne ein und raucht 2–3mal mit Salzsäure ab. Den Rückstand löst man in 10 ml

Salzsäure, verdünnt mit 50 ml Wasser, erwärmt und filtriert. Man füllt auf 100 ml auf, nimmt 5 oder 10 ml ab und versetzt mit 7 ml 20%iger Seignettesalzlösung in 5%iger Natronlauge, 5 ml 3%iger Ammoniumpersulfatlösung sowie 5 ml 1%iger Diacetaldioximlösung in 5%iger Natronlauge. Danach fügt man 10 ml 5%ige ÄDTA-Lösung dazu, füllt nach 2—3 min auf 100 ml auf und colorimetriert nach 7—10 min.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 801—802 (1959). [Russisch]. Labor. d. Erzverwaltung Tuvakobalt. K. Hertzog

Zur Bestimmung kleinster Mengen Kupfer in Bodenproben und anderen biologischen Substanzen setzen K. Scharrer und E. Schaumlöffel[1] die Lösung mit dem Diäthyldithiocarbaminat (DDTC) des Bleis um. Nach einer „Verdrängungsreihe" $Mn^{3+}(Mn^{2+})$-Fe^{3+}-Zn^{2+}-Cd^{2+}-$Co^{3+}(Co^{2+})$-Pb^{2+}-Bi^{3+}-Ni^{2+}-Cu^{2+}-Ag^{+}-Hg^{2+}, führt das DDTC-Salz eines Metalls alle nachfolgenden Metalle in die DDTC-Verbindung über, das $Pb(DDTC)_2$ also außer Kupfer auch die Ionen Bi^{3+}, Ni^{2+}, Ag^{+} und Hg^{2+}. Davon sind Bi, Ag und Hg im allgemeinen in Böden nur in geringsten Mengen vorhanden. Bis zu 500 mg Ni, Mn und Co stören die Bestimmung von 10 μg Cu nicht, jedoch beeinträchtigen Reduktionsmittel und Substanzen, die Kupfer komplex binden, die Analyse. Die ammoniakalische Kupfersalzlösung wird bei Gegenwart von Citrat mit einer Lösung von $Pb(DDTC)_2$ in Chloroform extrahiert. Im Chloroformauszug, der das gesamte Kupfer enthält, wird die Kupferkonzentration colorimetrisch gemessen. Die Fehler betragen höchstens 3%. — *Ausführung.* Die Probelösung mit 1—50 μg Kupfer versetzt man mit 2—5 ml 40%iger Ammoniumcitratlösung (siehe unten), um Eisen und Mangan zu maskieren, stellt mit konz. Ammoniak p_H 8,5 ein (Kresolrot deutlich violett) und schüttelt die Lösung, deren Volumen höchstens 60 ml betragen darf, 2 min (bei Kupfermengen von 50—200 μg 3—5 min) mit 10 ml $Pb(DDTC)_2$-Lösung (siehe unten). Von der Chloroformschicht verwirft man die ersten 1—2 ml, filtriert den Rest durch trockene Faltenfilter (Schl. & Sch. 588) in Meßkölbchen und mißt die Lichtabsorption bei 436 nm in 2 cm-Küvetten (0—20 μg Cu) oder 1 cm-Küvetten (20—50 μg Cu) gegen die reine Reagenslösung. Ein Blindwert wird in Abzug gebracht. Die Werte entnimmt man einer Eichkurve. — Bei *pflanzlichem Material* schließt man 2 g mit 16 ml eines Säuregemisches Salpetersäure-Perchlorsäure-Schwefelsäure (10:1:0,25) auf. Ebenso werden verschiedene andere biologische Substanzen, wie *Futtermittel*, *Hefeproben*, *Milch*, *Blut*, *Mist*, *Harn*, *Jauche* behandelt. *Böden und Bodenauszüge* erhitzt man 3 Std auf 450° C, raucht dann mit einigen Tropfen Schwefelsäure und 10—12 ml 38%iger Flußsäure (auf 1 g Boden) bei 140—180° C ab, dampft den Rückstand mit 1—2 ml Salpetersäure-Perchlorsäure (2:1) ein und nimmt mit heißer 1 n Salzsäure auf. Bei *Kalk- und Phosphatdüngern* werden 20—30 ml Citratlösung zugegeben, die Extraktion wird beim Neutralpunkt vorgenommen. — *Reagentien. $Pb(DDTC)_2$-Lösung.* Eine Lösung von 0,3 g Bleiacetattrihydrat und 1,5 g Na-K-Tartrat bringt man mit 1%iger Kalilauge auf p_H 9—11 und gibt 1,5 g KCN und eine Lösung von 0,4 g NaDDTC in 50 ml Wasser hinzu. Man schüttelt 2—3 min erst mit 500 ml $CHCl_3$, dann noch einmal mit 200 ml $CHCl_3$, extrahiert die vereinigten Chloroformextrakte 2mal mit Wasser, filtriert die Chloroformschicht durch ein trockenes Faltenfilter, verdünnt mit $CHCl_3$ auf 2 l und bewahrt die Lösung in einer braunen Flasche auf. — *Ammoniumcitratlösung.* Man löst 200 g Citronensäure in 240 ml Ammoniak (D 0,91) und 120 ml Wasser, macht mit Ammoniak schwach alkalisch, schüttelt 2 min mit 50 ml der $Pb(DDTC)_2$-Lösung, trennt und extrahiert noch 1 mal mit 50 ml $CHCl_3$. Aus der wäßrigen Phase verkocht man die Chloroformreste, filtriert, verdünnt auf 500 ml und bewahrt die Lösung in brauner Flasche im Kühlschrank auf. — *Kresolrotlösung.* Man löst 0,1 g in 13 ml 0,02 n

Natronlauge und verdünnt auf 250 ml. – *Eichlösung.* 0,3928 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ oder 0,26831 g $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ löst man unter Zusatz von 5 ml Schwefel- bzw. Salzsäure zum Liter.

[1] Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkunde **87**, 1—15 (1959). Justus Liebig-Univ. Gießen. G. Denk

Komplexometrische Sulfatbestimmung in Bodenextrakten. P. Purowski und E. Lakanen[1] bestimmen in einer Probe eines Ammoniumacetatbodenauszuges die Gesamtmenge aller komplexometrisch titrierbaren Kationen mittels 1,2-Diaminocyclohexantetraessigsäure (DCyTE) und Eriochromschwarz T als Indicator. In einer weiteren Probe fällen sie mit einer bekannten Menge Bariumchloridlösung das Sulfat, geben eine dem Gesamtkationengehalt entsprechende Menge an DCyTE zu und titrieren den Bariumüberschuß aus der Sulfatfällung mit Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA), wobei der Sulfatgehalt berechnet wird. — *Arbeitsweise.* Man schüttelt 25 ml gesiebten Boden (2 mm Maschenweite) 1 Std mit 250 ml saurer Ammoniumacetatlösung von p_H 4,65 (0,5 n Ammoniumacetatlösung und 0,5 n Essigsäure) im Wagnerschen Schüttelapparat bei 30 U/min. Von der klar abfiltrierten Lösung pipettiert man je 25 ml in 2 250 ml-Dekantiergläser. In eines der Gläser gibt man 0,5 g Hydroxylaminhydrochlorid, erhitzt zum Sieden, tropft in die siedende Lösung eine bekannte Menge 0,01 m Bariumchloridlösung (10—25 ml), läßt noch 1 min sieden und dann über Nacht stehen. In das 2. der Gläser gibt man eine bekannte Menge an 0,01 m DCyTE-Lösung (10—25 ml), erhitzt zum Sieden, verdünnt die erkaltete Lösung auf etwa 200 ml mit Wasser, stellt den p_H-Wert mit konzentriertem Ammoniak auf 11 ein und gibt etwa 2 ml 0,1 m Zinkkomplexonatlösung (ZnÄDTA), etwa 0,5 g Hydroxylaminhydrochlorid und 3—4 Tr. 0,4%ige alkoholische Eriochromschwarz T-Lösung zu. Man titriert die blaue Lösung mit 0,01 m Calciumchloridlösung bis zur Rotfärbung, setzt weitere 2 ml Calciumchloridlösung zu und titriert jetzt mit 0,01 m ÄDTA-Lösung von Rot zu Blau (bessere Erkennung des Endpunktes der Titration). Die Blaufärbung zeigt DCyTE-Überschuß an. Ist die Lösung aber nach dem DCyTE-Zusatz rot, so ist DCyTE nicht im Überschuß. Man titriert in diesem Falle mit 0,01 m DCyTE-Lösung von Rot auf Blau und kontrolliert den Endpunkt der Titration mit Calciumchloridlösung und ÄDTA, wie oben. Nun gibt man die der Gesamthärte entsprechende Menge DCyTE zu der über Nacht stehen gelassenen Sulfatfällung im 1. Glas, erhitzt und titriert in der erkalteten Lösung mit ÄDTA wie oben, nachdem man Zinkkomplexonat und Ammoniak zugesetzt hat. Die Sulfatmenge berechnet sich aus der Formel $(a-b) \cdot 0{,}9606$ mg SO_4, wobei a die zur Fällung benutzten Milliliter 0,01 m Bariumchloridlösung und b die zum Titrieren des Überschusses an Barium benötigten Milliliter 0,01 m ÄDTA-Lösung sind. Die Genauigkeit des Verfahrens ist zufriedenstellend und der Genauigkeit gravimetrischer Methoden unter entsprechenden Verhältnissen vergleichbar.

[1] Acta agric. scand. **9**, 355—360 (1959). Zentrale Landw. Forsch., Abt. Bodenkunde (Finnland). W. Grütz

Die Wasserbestimmung mit Karl Fischer-Reagens in technischen Produkten gibt bei Proben, die *Metalloxyde* oder *Alkalihydroxyde* enthalten, keine genauen Resultate, da diese Substanzen mit dem Reagens reagieren. J. Matsudaira und K. Muroi[1] wenden deshalb die azeotrope Destillation mit organischen Lösungsmitteln wie Toluol und Xylol an, extrahieren so das Wasser aus dem Material und können dann den *Wassergehalt von Druckfarben, Seife, kaustifizierter Soda* und *fluorescierenden Farben* mit befriedigenden Ergebnissen bestimmen.

[1] Jap. Analyst **8**, 429—432 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Mitsubishi Kasei Chem. Co., Ltd. (Japan). Margot Zimmermann

Ein Verfahren zur volumetrischen Bestimmung von etwa 0,05% Thallium in Natriumjodidkristallen, die zur Messung von γ-Strahlen verwendet werden, wird von M. J. Toogood[1] entwickelt. Die Lösung des Natriumjodids wird mit überschüssigem Jod versetzt und mit Thiosulfat titriert, bis die schwache Trübung von TlJ bestehen bleibt. Dann wird gegen Stärke zu Ende titriert. Aus der Differenz der beiden Bestimmungen, die der zum In-Lösung-Halten von TlJ notwendigen Jodmenge entspricht, ergibt sich der Gehalt an Thallium. Reduzierende Substanzen müssen vorher oxydiert werden. — *Ausführung.* 5 g Natriumjodid mit 0,01–0,2% Tl löst man in 10 ml einer 0,02 n Lösung von Jod in 0,6%iger NaJ-Lösung, schüttelt erst mit 1,5 ml und dann noch einmal mit 0,5 ml n-Butanol aus, versetzt die vereinigten Extrakte mit 6 ml 5%iger NaJ-Lösung und kocht bis der Geruch nach Butanol verschwunden ist. Nach dem Abkühlen verdünnt man auf 6 ml, schüttelt mit 1 ml Chloroform aus und kocht die im wäßrigen Anteil vorhandenen Spuren von Chloroform weg. Nach dem Abkühlen verdünnt man wieder auf 6 ml, titriert mit 0,05 n $Na_2S_2O_3$-Lösung bis eine schwache Trübung bleibt (T_1), gibt 2 ml 2%ige Stärkelösung hinzu und titriert zu Ende (T_2). Gramm $Tl = (T_2 - T_1) \cdot 0{,}00425$.

[1] Analyst **84**, 618 (1959). Ekco Electronics Ltd., Southend-on-Sea, Essex (England). G. Denk

Die Bestimmung von CaO und SiO_2 in Schlacken der Bleiaufbereitung beschreiben A. N. Karolev und R. A. Karanov[1]. Ca wird neben Fe und Pb als Oxalat gefällt und titrimetrisch bestimmt. Blei wird dabei mit ÄDTA komplex gebunden. Die SiO_2-Bestimmung erfolgt colorimetrisch mit Ammoniummolybdat. — *Analysengang. CaO-Bestimmung.* 0,2 g Bleischlacke raucht man 3mal mit je 5 ml Fluß- und 2 ml Salpetersäure und anschließend mit 5 ml Salpetersäure ab. Den trockenen Rückstand nimmt man mit 10 ml 1:1 verd. Salpetersäure auf, erhitzt bis zur vollständigen Lösung, verdünnt auf 150–200 ml und erhitzt zum Sieden. Dann setzt man 0,1–0,2 g ÄDTA als 4%ige Lösung, einige Tropfen Methylrotlösung sowie 50 ml heiße 5%ige Ammoniumoxalatlösung zu, neutralisiert langsam mit Ammoniak und kocht 1–2 min. Man hält 20–25 min bei 80–90° C, filtriert und wäscht 7–8mal mit kaltem Wasser. Den Niederschlag löst man in heißer, 1:10 verd. Schwefelsäure und titriert bei 70–80° C mit 0,05 n $KMnO_4$-Lösung. — *SiO_2-Bestimmung.* 0,1 g Schlacke (mit 20–30% Si) schließt man bei 700–750° C im Silbertiegel mit 3 g Na_2O_2 und 1 g NaOH auf. Man laugt die Schmelze mit 60 ml heißem Wasser aus, gibt vorsichtig 15 ml konz. Salzsäure und anschließend 10 ml konz. Salpetersäure dazu, neutralisiert mit Ammoniak [beginnende Trübung von $Fe(OH)_3$] und versetzt mit 10 ml konz. Salzsäure. Die Lösung füllt man auf 500 ml auf, nimmt 2 ml der filtrierten Lösung ab, verdünnt mit 10 ml Wasser, versetzt mit 5 ml 0,5 n Schwefelsäure sowie 5 ml frischer 5%iger Ammoniummolybdatlösung und mischt gut durch. Nach 10 min fügt man 10 ml 8 n Schwefelsäure, 30 ml Wasser, 25 ml frische 4%ige Mohrsche Salzlösung und 10% des Volumens an Schwefelsäure dazu, füllt mit Wasser auf 100 ml auf und photocolorimetriert in einer 50 mm-Küvette mit Rotfilter.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 413–415 (1959). [Russisch]. Blei-Zink-Werk Kyrdžali (Bulgarien). K. Hertzog

Colorimetrische Bestimmung von Vanadium in Titantetrachlorid. Nach F. G. Žarovskij und A. T. Pilipenko[1] wird Vanadium aus der hydrolysierten Lösung als N-Benzoylphenylhydroxylamin-Komplex mit Chloroform extrahiert und colorimetriert. Titan und Eisen werden mit NaF bzw. Phosphorsäure maskiert. — *Arbeitsweise.* 1 g $TiCl_4$ wird in 10 ml 1:1 verd. Salzsäure eingebracht und mit

Wasser auf 50 ml aufgefüllt. 5 ml dieser Lösung mischt man in einem Scheidetrichter mit 0,3 g NaF, 0,25 ml 12 m Phosphorsäure und 0,4 ml 5%iger alkoholischer Lösung von N-Benzoylphenylhydroxylamin. Man extrahiert 5—10 sec mit 5 ml Chloroform und colorimetriert die Chloroformschicht bei 450 nm (Blaufilter). Es werden Gehalte von 0,01—0,3% V erfaßt, bei höheren Gehalten werden entsprechend kleinere aliquote Teile abgenommen. Eine Bestimmung dauert 10 bis 15 min. Die Formel des gebildeten V-Komplexes wird mit $V_2O_3(C_{13}H_{10}O_2N)_4$ angegeben.

[1] Ukrain. chim. Ž. **25**, 230—236 (1959) [Russisch]. Staatl. Ševčenko-Univ. Kiev.
H. Nieswand

Einen automatischen Analysenapparat zur Sulfatbestimmung bei der Phosphorsäureherstellung aus Phosphaterzen und Schwefelsäure beschreiben H. N. Claudy, F. W. Karasek, B. O. Ayers und J. G. Skinner[1]. Bei kontinuierlicher Probenahme wird von dem Apparat mittels Zusatz einer 0,05 n salzsauren Bariumchloridlösung, die 0,25% Gelatine als Schutzkolloid und wenig Natriumbenzoat als Konservierungsmittel für die Gelatine enthält, eine kolloidale Bariumsulfatsuspension hergestellt, deren optische Dichte automatisch aufgezeichnet wird. Die Methode eignet sich gut für die Überwachung des oben genannten technischen Prozesses, der etwa 2,5% freie Schwefelsäure in den Lösungen verlangt. Die Konstruktion, Eichung und Arbeitsweise des Apparates sind im Original genau beschrieben.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1255—1258 (1959). Phillips Petroleum Co., Bartlesville, Oklahoma (USA). Klaus Brodersen

Untersuchungen über die Bestimmung von Sulfat in Superphosphat führen A. G. C. Morris und S. J. Bozalek[1] durch. Geprüft wird der Einfluß der Menge an Bariumchlorid und Salzsäure, des Volumens, der Trockentemperatur und der verschieden zusammengesetzten Phosphate. Brauchbare Werte, wobei sicher zum Teil Fehlerkompensation mitspielt, werden nach folgender *Arbeitsvorschrift* erhalten: Man erwärmt 2,5 g des Phosphats 1,5 Std mit 25 ml 10 n Salzsäure und 125 ml Wasser unter Ersatz des verdampfenden Wassers. Nach dem Abkühlen verdünnt man im Meßkolben auf 250 ml, filtriert durch Whatman-Filter Nr. 40, versetzt 100 ml des Filtrats mit 7,5 ml konz. Salzsäure und 150 ml Wasser und läßt in der Siedehitze unter Rühren 50 ml 10%ige Bariumchloridlösung mit einer Geschwindigkeit von 8 ml/min zutropfen. Die Fällung hält man 1 Std auf dem Dampfbad heiß, filtriert durch Porzellanfiltertiegel, wäscht, trocknet bei 110° C und glüht bei 900° C.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 215—221 (1959). African Explosives and Chem. Ind. Ltd., Transvaal (Südafrika). G. Denk

Einige Nachweismethoden für Eisen als Verunreinigung von Kobaltchlorid werden von M. Langejan[1] überprüft. Die Abtrennung mit Ammoniak-Ammoniumchlorid nach der 6. Ausgabe des Niederländischen Arzneibuches führt zu Verlusten an Eisen. Bessere Ergebnisse werden durch Fällung mit Zinkoxyd nach der Vorschrift des Britischen Arzneibuches erhalten: Die Lösung von 1 g Kobaltchlorid in 25 ml Wasser wird mit 300 mg Zinkoxyd versetzt, 1 min gekocht und filtriert. Der Niederschlag wird gewaschen bis das Filtrat farblos ist, dann auf dem Filter mit 3 ml heißer verd. Salzsäure gelöst und mit 22 ml Wasser gewaschen. Die Lösung wird noch einmal mit 300 mg ZnO versetzt, 1 min gekocht und filtriert. Der Niederschlag, der nun kein Kobalt mehr enthält, wird gründlich gewaschen und mit 4 ml

heißer verd. Salzsäure gelöst. Das Filter wird mit Wasser gewaschen bis insgesamt 25 ml Lösung vorliegen. In 10 ml wird dann Eisen mit Rhodanid nachgewiesen. Mit dem Verfahren lassen sich noch 0,01% Fe im Kobaltchlorid erkennen.

[1] Pharmac. Weekbl. **94**, 763—767 (1959) [Holländisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Rijksuniv. Utrecht (Niederlande). G. Denk

---

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Zur Identifizierung von Salzen und zur Bestimmung ihrer Reinheit verwendet E. P. Steimetz[1] das *Bioelektronimeter* von Vincent, mit dem der p_H-Wert, das Redoxpotential und der Widerstand der Salzlösung ermittelt werden. Die Messung erfolgt bei 27° C mit 20 ml einer 0,1%igen wäßrigen Lösung. In einer umfangreichen Tabelle sind die Ergebnisse der Messungen dieser 3 Werte an 320 anorganischen und organischen Salzen nach einem übersichtlichen System zusammengestellt. In 0,5 ml einer 5—10%igen Lösung der Probe werden außerdem die Kationen mikroanalytisch nachgewiesen. Die Reagentien und Reaktionen dafür sind ebenfalls tabellarisch zusammengestellt. Auf Grund dieser Befunde ist es dann möglich, unbekannte Salze zu identifizieren oder bei bekannten Salzen Aussagen über ihre Reinheit zu machen. Das Verfahren wird vor allem für die *Apotheke* zur raschen *Kontrolle der eingehenden Chemikalien* empfohlen.

[1] Chim. analytique **41**, 321—331 (1959). Faculté Pharmacie de Nancy (Frankreich). G. Denk

Arsen und Antimon enthaltende Pharmazeutica lassen sich, wie D. G. Kaiser und J. E. Christian[1] fanden, durch *Aktivierungsanalyse* bestimmen. As bzw. Sb werden hierbei in γ-Strahler übergeführt. Die Intensität der γ-Strahlung wird mit Hilfe eines Scintillationsspektrometers gemessen. Das Maximum der γ-Strahlung liegt bei ^{76}As bei 0,558 MeV und bei ^{122}Sb bei 0,566 MeV. Entstehen bei der Bestrahlung der Probe auch β-Isotopen, so stören diese bei der Messung der γ-Strahlen vor allem dann, wenn Mikrocurie-Mengen quantitativ bestimmt werden sollen. Obige Pharmazeutica lassen sich bei Milligramm-Einwaagen auf 4—5% genau bestimmen. — *Arbeitsweise.* Die zu analysierende Probe wird in ein Polyäthylenröhrchen (~ 25 mm lang, ~ 2,4 mm innerer Durchmesser, ~ 6,3 mm äußerer Durchmesser) eingewogen. Nachdem man das Röhrchen zugeschmolzen hat, wird es in einem Aluminiumbehälter mit einer Neutronenquelle ($1 \cdot 10^6$ Neutronen/cm^2/sec) 24—48 Std bestrahlt. Hierauf öffnet man das Polyäthylenröhrchen gibt den Inhalt in einen Meßkolben und löst die Probe auf. Als Lösungsmittel werden verwendet: für Arsentrioxyd Natronlauge, für Carbason Natronlauge, für Oxophenarsinhydrochlorid dest. Wasser, für Antimonylkaliumtartrat Königswasser, für Stibophen dest. Wasser. Nachdem man zur Marke aufgefüllt hat, wird ein aliquoter Teil von 500 μl in ein Reagensglas gebracht und mit 2 mal 500 μl nachgespült. Für größere Mengen eignen sich Neutraglasampullen von 5 ml Inhalt. Dann wird die Energieverteilung der bestrahlten Probe mit einem Scintillationsspektrometer aufgenommen und mit Standardproben von ^{76}As und ^{122}Sb verglichen. Zur quantitativen Bestimmung ermittelt man die Impulse/Minute.

[1] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **48**, 650—652 (1959). Univ. Lafayette, Ind. und Univ. Ann Arbor, Mich. (USA). G. Kainz

Zur Bestimmung von Äthanol in pharmazeutischen Zubereitungen und in gewissen Nahrungsmitteln empfehlen B. Melichar, J. Horka, E. Nečesaná und D. Malá[1] die Anwendung der azeotropen Destillation. Aus einem mit Benzol versetzten Äthanol-Wassergemisch destilliert bei etwa 65° C ein ternäres Gemisch

Benzol-Äthanol-Wasser, dessen Zusammensetzung und Menge etwas vom Äthanolgehalt der Ausgangslösung beeinflußt wird. Um diesen Einfluß auszuschalten, soll die zu untersuchende Lösung immer ungefähr 20% Äthanol enthalten. Dann entspricht 1 ml 100%iges Äthanol 4,96 ml des ternären Gemisches, das also einen Äthanolgehalt von 20,16 Vol-% Äthanol besitzt. Die Bestimmung kann mit nur 0,5—1,0 ml Probe in 30 min durchgeführt werden, was eine bedeutende Ersparnis an Material und Zeit gegenüber der offiziellen Arzneibuchmethode bedeutet, mit der die Resultate im übrigen gut übereinstimmen. Zucker, Sirup und auch ätherische Öle (Menthol, Anethol usw.) stören nicht. Niedrig siedende Stoffe (Äther, Chloroform usw.) machen die Bestimmung unmöglich. — *Ausführung.* Es wird mit der schon früher beschriebenen Apparatur[2] gearbeitet, die man zunächst durch Destillation eines Gemisches von etwa 10 ml Wasser und 3 ml Benzol aus dem äußeren Gefäß anwärmt. Von der zu untersuchenden Probe nimmt man eine ungefähr 0,5 ml 100%igem Äthanol entsprechende Menge, verdünnt sie in dem inneren Gefäß mit Wasser auf die Konzentration von etwa 20 Vol-% Äthanol, versetzt mit einigen Tropfen Benzol und destilliert mit den Benzol-Wasser-Dämpfen aus dem äußeren Gefäß. Der regelmäßige Verlauf der Destillation wird durch Siedesteinchen (Bimsstein) und durch die gleichmäßige Temperatur des Metallblocks (120° C) gesichert. Schwankungen des Luftdrucks von ± 10 mm Quecksilber spielen praktisch keine Rolle. Man beobachtet während der Destillation die Destillationstemperatur (Beckmann-Thermometer) und mißt jeweils das Volumen des Destillates. Aus den Daten wird die Destillationskurve gezeichnet. Man liest aus dieser das Volumen ab, das dem Mittel der Destillationstemperaturen von ternärem und binärem (Benzol-Wasser) Gemisch entspricht. 4,96 ml des ternären Gemisches entsprechen wie angegeben 1 ml 100%igem Äthanol.

[1] Československ. Farmac. 8, 423—426 (1959) [Tschechisch]. (Mit russ., engl. u. dtsch. Zus.fass.) Pharmaz. Fakultät Brünn (ČSR). — [2] Melichar, B., u. J. Horka: Československ. Farmac. 3, 231 (1954). Z. Stejskal

Eine neue Methode zur Bestimmung von Carbaminsäureestern beschreiben Z. Tóth und I. Krasznai[1]. Das Verfahren beruht darauf, daß in Gegenwart von 3—4% Aluminium enthaltendem Raney-Nickel der Stickstoff der Ester schon in verhältnismäßig schwach alkalischer Lösung und nach kurzem Kochen quantitativ in Ammoniak übergeführt wird. Das anzuwendende Raney-Nickel muß vorher mit 4—5%iger Natronlauge gekocht werden, um es von Ammoniak entwickelnden stickstoffhaltigen Substanzen zu befreien, doch darf auch mit dem so vorbehandelten Raney-Nickel ein Blindversuch nicht unterlassen werden. Von der Probesubstanz wird eine alkoholische Stammlösung bereitet und davon zu einem Versuch so viel verwendet, daß das gebildete Ammoniak etwa 10 ml 0,1 n Salzsäure entspricht. Diese Lösung wird mit 2—3 g Raney-Nickel und 90 ml 5%iger Natronlauge in einem Destillationsapparat 30 min gekocht, das entstandene Ammoniak in 20 ml 0,1 n Salzsäure absorbiert und der verbliebene Säureüberschuß mit 0,1 n Natronlauge gemessen. Wegen der hohen Äquivalentgewichte der Carbaminsäureester, ist zur Titration eine Halbmikrobürette angezeigt. Die Versuche mit *Carbaminsäure-äthylester, (Urethan) Carbaminsäure-n-butylester* und *2-Methyl-2-n-propyl-1,3-propandioldicarbaminat (Miltown, Meprobamat, Andaxin)* ergaben auf ± 0,5% genaue Resultate. Die Umsetzung von am Stickstoff substituierten Carbaminsäureestern und anderen Kohlensäurederivaten ist auch nach langem Kochen nicht quantitativ.

[1] Magyar Kémiai Folyóirat 65, 289—291 (1959) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.-fass.) Vereinigte Arznei- und Nährmittelfabrik Budapest (Ungarn). J. Plank

Für die Bestimmung von n-Chlorphenyl-isopropyl-biguanidin (Paludrin) beschreiben T. P. Owens und L. S. Malowan[1] eine modifizierte Sakaguchi-Reaktion. Ein Zusatz von α-Naphthol ist hierbei nicht notwendig. Als Verdünnungsmittel und zur Stabilisierung der mit Hypobromit entwickelten Farbe dient Isopropylalkohol. Die Extinktion solcher Lösungen ist selbst nach 26 Std nur wenig verändert. — *Ausführung.* Man bereitet eine Kaliumhypobromitlösung, indem man 0,7—1,0 ml Brom in 50 ml 10%iger Kalilauge löst. Die Lösung wird nicht verdünnt. Zu 4 Tr. dieser Lösung gibt man 3 ml der Paludrinlösung (25—500 μg), schüttelt leicht und gibt unter langsamem Rühren 1,5—2 ml Isopropylalkohol zu. Zur colorimetrischen Bestimmung verwendet man die doppelten Mengen und mißt die Extinktion gegen eine Blindprobe bei 530 nm im Lumetron-Colorimeter.

[1] Arzneimittel-Forsch. **9**, 655—656 (1959). Dep. Biochemistry, Univ. Panama.

Margot Zimmermann

Mikrochemische Reaktionen von Barbitalen mit Kupferacetat und Aminen beschreibt H. M. Romijn[1]. In Anlehnung an Arbeiten von J. J. L. Zwikker[2] sowie G. H. Wagenaar[3] stellt Verf. fest, daß besonders die Kombinationen Kupferacetat-Methylamin, Kupferacetat-Äthylamin bzw. Kupferacetat-Äthylendiamin bei Reaktion mit Barbitalen zu besonders charakteristischen Kristallen führen. — *Arbeitsweise.* 1—2 mg Barbital werden mit der gleichen Menge Kupferacetat sowie 1 Tr. 30 bzw. 20%iger Äthylendiamin- bzw. Äthylaminlösung versetzt und die Reaktion bei 50facher Vergrößerung unter dem Mikroskop beurteilt. — 18 Mikroaufnahmen von verschiedenen Barbitursäurederivaten sind in der Originalarbeit abgebildet.

[1] Pharmac. Weekbl. **94**, 588—593 (1959) [Holländisch]. — [2] Pharmac. Weekbl. **68**, 975 (1931); **69**, 1178 (1932). — [3] Pharmac. Weekbl. **78**, 345 (1941).

H. Garschagen

Die Trennung und Bestimmung der primären und sekundären Heteroside im roten Fingerhut (Digitalis purpurea L.) führt J. Lemli[1] aus. Die Methode beruht darauf, daß durch selektive Elution an einer Aluminiumsäule eine Trennung in 2 Fraktionen erfolgt, je nachdem ob Glucose im Heterosidmolekül vorhanden ist oder nicht. — *Arbeitsweise.* 2 g getrocknete und pulverisierte Digitalisblätter werden 1 Std mit 20 ml 70%igem Äthanol extrahiert. 5 ml des Extraktes versetzt man mit 3 g Aluminiumoxyd (Brockmann III) und läßt den Alkohol bei 80° C verdampfen. Dieses „beschickte" Al_2O_3 füllt man in eine 50×1 cm-Säule, die bereits 5 g reines Al_2O_3 enthält, und schließt mit 2 g reinem Al_2O_3 ab. Durch diese Säule saugt man (Waschflasche) zunächst 100—200 ml Äther zur Entfernung der Farbstoffe. Dann eluiert man die sekundären Heteroside (*Digitoxin, Odorosid H, Gitoxin, Gitaloxin, Strospesid, Verodoxin, Diginin-Derivate*) mit 100 ml eines Chloroform-Methanol-Gemisches (9:1), das man bis zum letzten Tropfen entfernt. Man wäscht mit 20 ml Äther nach und eluiert nun die primären Heteroside (*Purpureaglucoside A und B, Glucogitaloxin, Digitalinum verum, Gitorin*) mit 100 ml 35%igem Alkohol. — Der *Chloroform-Methanol-Auszug* wird hydrolysiert, indem man ihn zur Trockene eindampft, den Rückstand in 10 ml 35%igem Alkohol und 1 ml 4 n Salzsäure aufnimmt und 1 Std am Rückfluß kocht. Das Hydrolysat wird 2mal mit 15 ml, 1mal mit 10 ml Chloroform extrahiert, der Chloroformextrakt mit 10 ml 1%iger Sodalösung ausgeschüttelt, die Chloroformschicht verworfen und die wäßrige Schicht erneut mit 10 ml Chloroform extrahiert. Die Chloroformschicht wird über Natriumsulfat getrocknet und auf 50 ml aufgefüllt. — *Der Alkohol-Auszug* wird mit 10 ml 4 n Salzsäure 1 Std am Rückfluß gekocht, das Hydrolysat 3mal mit je 25 ml Chloroform geschüttelt, der Chloroformextrakt mit 15 ml

1%iger Sodalösung gewaschen und die alkalische wäßrige Schicht erneut mit 15 ml Chloroform ausgezogen. Die Chloroformschicht wird mit Natriumsulfat getrocknet und auf 100 ml aufgefüllt. — *Zur quantitativen Bestimmung* dampft man 10—20 ml der Chloroformextrakte zur Trockene ein, nimmt den Rückstand in 7 ml 50%igem Alkohol auf und setzt dieser Lösung 2 ml einer 2%igen 3,5-Dinitrobenzoesäure-Lösung in 96%igem Alkohol zu. Man kühlt auf 15° C ab, fügt 1 ml 1 n Natronlauge zu und bringt die Temperatur auf 20° C. Dann mißt man die Extinktion in 1 cm-Küvetten bei 540 nm bis zur Erreichung des Maximums (8—10 min) gegen eine Blindprobe.

[1] Pharm. Acta Helvetiae **34**, 19—28 (1959). Univ. Louvain (Belgien).

URSULA BAUMANN

Barbaloin isolieren R. BAUMGARTNER und K. LEUPIN[1] aus *Cortex Rhamni Purshiani*. Nach Acetylierung des angereicherten Extraktes kann es in Form seines Acetates papierchromatographisch abgetrennt und identifiziert werden. Barbaloin gibt mit Alkali eine stark leuchtende gelbe Fluorescenz und wird als identisch mit einer der fluorescierenden Substanzen in Sagradarinden-Extrakten erkannt.

[1] Pharmac. Acta Helvetiae **34**, 296—297 (1959). Univ. Basel (Schweiz).

MARGOT ZIMMERMANN

Zur Analyse pharmazeutisch wichtiger Salze der Glucon- und Citronensäure verwenden J. LEOPOLD und Z. VALTR[1] das bereits früher[2] beschriebene Bestimmungsverfahren, das auf der Bildung von Kupferkomplexen der Säuren beruht. Die störenden Kationen werden vor der Bestimmung der Säuren auf folgende Arten entfernt: Bei der Untersuchung von *Calciumgluconat* wird das Calcium durch Erhitzen mit Sodalösung gefällt. *Eisengluconatlösung* wird mit Schwefelsäure auf p_H 1—2 gebracht und mit einem Kationenaustauscher in der H-Form (H-Katex) $2^1/_2$ -3 Std geschüttelt. Dabei wird das Eisen quantitativ auf dem Austauscher gebunden. Aus *Ammoniumcitrat* wird das Ammoniak durch wiederholtes Eindampfen mit Natronlauge zur Trockne verflüchtigt. Aus *Eisencitratlösung* oder *Eisenammoniumcitratlösung* fällt das Eisen beim Erwärmen mit Natronlauge quantitativ als Hydroxyd. Aus *Calciumcitratlösung* wird Calcium als Oxalat gefällt. In den bei der Herstellung von Citronensäure nach der Gärungsmethode erhaltenen Lösungen werden störende organische Säuren durch Zugabe von Borax maskiert. Die Originalarbeit enthält Vorschriften für die Durchführung der genannten Verfahren.

[1] Českoslov. Farmac. 8, 486—489 (1959) [Tschechisch]. (Mit russ., engl. u. dtsch Zus.fass.) Julius Fučik-Werke, Kaznějov, Spolana-Neratovice (ČSR). — [2] LEOPOLD, H., u. Z. VALTR: Naturwissenschaften **44**, 558 (1957); Nahrung **2**, 464, 532 (1958); vgl. diese Z. **171**, 231, 232 (1959/60).

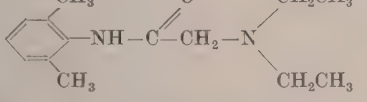
Z. STEJSKAL

Zur chemischen Bestimmung der Anthracengruppen in Rhabarberwurzel (Rhizoma Rhei) hat M. HENNEBERG-LAŃCZAK[1] die Eignung von 3 colorimetrischen Verfahren[2,3,4] und einer gravimetrischen Methode[5] vergleichend überprüft. Als am besten geeignet hat sich die von AUTERHOFF[2] vorgeschlagene colorimetrische Methode bewährt, die folgende Vorteile aufweist: sie ist einfach in der Durchführung, gibt ausreichend genaue Resultate (mittlerer Fehler einer Bestimmung etwa 2,5%, Abweichung vom arithmetischen Mittel etwa 1%) und ist nicht sehr zeitraubend (Analysendauer 7—7,5 Std); sie gestattet, alle in Rhiz. Rhei vorhandenen Anthracenderivate gruppenweise zu erfassen; nur mit Hilfe dieser Methode kann der Gehalt an Anthranolen ermittelt werden, die die biologisch aktivste Gruppe der vorhandenen Anthracenderivate darstellen. Die mit der Methode erhaltenen

Resultate stimmen mit denen aus der pharmakologischen Bewertung (Mäusetest) sehr gut überein. (Das von AUTERHOFF bei der Bestimmung der Summe von Anthrachinonen verwendete Interferenzfilter S_{53}, das zu niedrige Resultate gibt, wird zweckmäßig durch das Filter S_{50} ersetzt.) — Die colorimetrische Methode von GSTIRNER-HOLTZEM[3] ist zwar von allen in Betracht kommenden Verfahren die schnellste (Analysendauer etwa 6 Std), gestattet aber nicht die Bestimmung der reduzierten Formen der Anthracenderivate (d. h. der Anthranole), dadurch sind die Resultate zu niedrig und stimmen mit der pharmakologischen Bewertung nicht überein. — Das colorimetrische Verfahren nach SCHMID[4] ist zeitraubend, die Resultate weisen große und unsystematische Streuungen auf und stimmen weder mit den Angaben der anderen colorimetrischen Verfahren noch mit der pharmakologischen Bewertung überein. — Die gravimetrische Methode nach ČUMBURIDZE[5] ist von allen hier angeführten Verfahren die zeitraubendste (Analysendauer einige Tage), die Resultate (d. h. Gew.-% der trockenen Substanz im Äthylätherextrakt des Arzneirohstoffs) sind mit unkontrollierbaren Fehlern behaftet (äthyläther-lösliche Harze u. a.) und stimmen mit der pharmakologischen Bewertung überhaupt nicht überein.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 275—285 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. f. pflanzliche Arzneirohstoffe, Poznań (Polen). — [2] AUTERHOFF, H.: Dtsch. Apotheker-Ztg. **23**, 415 (1951). — [3] GSTIRNER-HOLTZEM, F.: Die Pharmazie. 1949. — [4] GSTIRNER, F.: Prüfung und Verarbeitung von Arzneidrogen, Berlin 1955. — [5] ČUMBURIDZE: Aptečnoe delo **1**, 40 (1956). M. HŘIVNÁČ

Über die colorimetrische Bestimmung von Lidocain mit cis-Aconitinanhydrid berichten E. G. FELDMANN und H. M. KOEHLER[1]. Das Lokalanaestheticum Lidocain ist ein α-Diäthylamino-2,6-acetoxylidid, dem folgende Struktur zukommt:



Arbeitsweise. Zur Bestimmung wird eine abgemessene Menge wäßriger Lösung oder saurer, wäßriger Lösung in einem Scheidetrichter mit Ammoniaklösung alkalisiert und mit einer genau abgemessenen Menge Toluol (gereinigt, Sdp. 109 bis 111 C) ausgeschüttelt. Der Hauptanteil der Toluolschicht wird kurz zentrifugiert und ein aliquoter Anteil, notfalls verdünnt, wird zur colorimetrischen Messung benutzt. Gleichzeitig werden Standardlösungen aus reiner Lidocainbase hergestellt, indem 120 mg mit Toluol auf 100 ml aufgefüllt werden. Von dieser Lösung werden 5 ml mit Toluol auf 50 ml verdünnt (Lösung A); davon werden 25 ml wieder auf 50 ml verdünnt (Lösung B) und schließlich werden 10 ml der Lösung B auf 50 ml mit Toluol aufgefüllt (Lösung C). Es entsprechen dann 1 ml der Lösung A 120 μg, 1 ml der Lösung B 60 μg und 1 ml der Lösung C 12 μg Lidocain. Je 2,0 ml der Probe und der Standardlösungen werden in 10 ml-Meßkolben pipettiert. Außerdem gibt man 2,0 ml Toluol für den Blindwert in ein gleiches Kölbchen. Zu jedem wird 1 ml des cis-Aconitinanhydridreagenses (siehe unten) gegeben, das Kölbchen wird lose verschlossen und in siedendem Wasserbad 45 sec erhitzt. Dann läßt man bei Zimmertemperatur 15 min abkühlen und füllt mit einer Lösung von 20% Essigsäureanhydrid und 80% Toluol (v/v) zur Marke auf. Nach 15 min werden die Extinktionen abgelesen (540 nm) und aus der Eichkurve der Gehalt der Probe ermittelt. Die Lidocainvergleichslösungen sollen immer frisch bereitet werden. Die Ergebnisse sind auf etwa $\pm$ 2 -3% genau. —

Reagens. Man löst 0,25 g cis-Aconitinanhydrid in 40 ml redest. Essigsäureanhydrid und füllt mit gereinigtem Toluol auf 100 ml auf; das Reagens ist erst nach 24 Std, aber nicht älter als 14 Tage zu gebrauchen.

[1] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit., **48**, 549—552 (1959). American Dental Assoc., Chicago, Ill. (USA). B. Rossmann

Eine photometrische Methode zur Bestimmung von Arbutin in Drogen und ihren Zubereitungen beschreiben K. H. Müller und E. Hackenberg[1]. Arbutin reagiert mit 4-Aminoantipyrin[2] in ammoniakalischer Hexacyanoferrat(III)-lösung zu einer roten Verbindung, die sich mit Chloroform quantitativ ausschütteln läßt. Als einzig störende Substanz geht Hydrochinon, das mit 4-Aminoantipyrin schon ohne Oxydationsmittel eine Braunfärbung liefert, mit in den Chloroformauszug. Die Störung ist jedoch klein, 1% Hydrochinon täuschen nur einen Gehalt von 0,025% Arbutin vor. Bei höheren Hydrochinonkonzentrationen kann man die Störung dadurch eliminieren, daß man vor Zugabe des Hexacyanoferrats mit Chloroform extrahiert. Das 4-Aminoantipyrin muß dann wieder neu zugesetzt werden. — *Bestimmung von Arbutin in Bärentraubenblättern (Folia Uvae Ursi).* Etwa 400 mg gemahlene Droge werden in einem 250 ml-Meßkolben mit 50 ml Wasser 30 min gekocht und nach dem Abkühlen aufgefüllt. Man entnimmt 5 ml der Lösung und versetzt sie in einem Scheidetrichter mit 45 ml Wasser, 0,3 ml Reagenslösung (2 g 1-Phenyl-4-amino-2,3-dimethyl-pyrazolon werden in 98 ml Wasser gelöst), 1 ml Ammoniaklösung (15 ml 25%iges Ammoniak mit 85 ml Wasser verdünnt) und nach gutem Durchmischen mit 1 ml Kaliumhexacyanoferrat(III)-lösung (2 g in 98 ml Wasser gelöst). Der Farbstoff wird wegen seiner geringen Stabilität in wäßriger Lösung sofort ausgeschüttelt. Man extrahiert zuerst mit 30 ml Chloroform und nach nochmaligem Zusatz der Reagentien wie oben noch mehrmals mit je 30 ml Chloroform, bis dieses farblos ist. Die Chloroformauszüge werden durch Watte in einen 200 ml-Meßkolben filtriert und mit Chloroform aufgefüllt. Dann mißt man die Extinktion bei 455 nm gegen Wasser. Die Genauigkeit ist am günstigsten, wenn die Extinktionen bei einer Schichtdicke von 1 cm zwischen 0,1 und 0,33 liegen. Die Eichkurve ist in diesem Bereich (0,3—1,0 mg Arbutin/200 ml) gerade. Die Reagentien geben unter den angeführten Bedingungen eine Extinktion von 0,003, die als Blindwert abzuziehen ist. Der mittlere Fehler der Bestimmung beträgt $\pm$ 0,34%. — Bei der Bestimmung in *Extractum Uvae Ursi* werden etwa 50 mg des 12—40%ig enthaltenden Extraktes mit Wasser in einen 100 ml-Meßkolben überführt und aufgefüllt. 5 ml werden im Scheidetrichter mit 45 ml Wasser verdünnt und wie oben weiterbehandelt. — Beim Vergleich mit anderen üblichen Methoden zur Arbutinbestimmung wird die große Überlegenheit dieses Verfahrens in bezug auf Spezifität, Genauigkeit und Schnelligkeit gezeigt. Die Methode ist auf alle arbutinhaltigen Pflanzen und Pflanzenteile anwendbar. Sie wurde an *Birnenblättern* (Pyrus communis L. ssp. sativa Asch. et Gr.), *Bergenienblättern* (Bergenia spec.), *Heidelbeerblättern* (Vaccinium Myrtillus L.) und *Preißelbeerblättern* (Vaccinium Vitis-ideea L.) geprüft.

[1] Arzneimittel-Forsch. **9**, 529—532 (1959). Arzneimittelwerk A. Nattermann & Cie., Köln-Braunsfeld. — [2] Martin, R. W.: Analyt. Chemistry **21**, 1419 (1949); vgl. diese Z. **132**, 199 (1951). Margot Zimmermann

Für die maßanalytische Arbutinbestimmung in Folia Uvae Ursi (Bärentraubenblätter) verwendet H. Friedrich[1] folgendes *Verfahren*: 5 g geschnittene Droge werden 4 mal mit je 50 ml und dann noch 1 mal mit 25 ml Wasser jeweils 10 min lang ausgekocht und die wäßrigen Auszüge in einen 250 ml-Maßkolben filtriert. Nach dem Abkühlen füllt man mit Wasser zur Marke auf. 50 ml dieser Extraktlösung (entsprechend 1 g Droge) werden in der Siedehitze zum Ausfällen des Gerbstoffes mit

4 ml Bleiessig versetzt. Man filtriert den flockigen, gelben Niederschlag und wäscht mit siedendem Wasser nach. Das Filtrat wird zur Entfernung des überschüssigen Bleisalzes mit 1 g Natriumhydrogencarbonat versetzt und filtriert. Das Filtrat versetzt man mit dem halben Volumen 15%iger Schwefelsäure und erhitzt 1 Std unter Rückfluß zum gelinden Sieden. Nach Zusatz von wenig Zinkpulver zur Reduktion von etwa oxydiertem Hydrochinon wird filtriert, mit Natriumhydrogencarbonat vorsichtig neutralisiert, 1 g Natriumhydrogencarbonat im Überschuß zugesetzt und mit 0,1 n Jodlösung (Stärkelösung als Indicator) titriert, bis die Blaufärbung 1 min lang bestehen bleibt. Dann säuert man mit Salzsäure (D 1,19) in reichlichem Überschuß an und titriert nach 15 min Wartezeit mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung, bis die Blaufärbung verschwunden ist und im Verlauf von 1 min nicht wieder auftritt. 1 ml 0,1 n Thiosulfatlösung entspricht 0,014513 mg Arbutin + 1 H_2O oder 0,013613 mg wasserfreiem Arbutin.

[1] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **98**, 371—377 (1959). Inst. Kulturpflanzenforsch. Gatersleben, Akad. Wiss. Berlin. JOHANNA SEPP

Reaktionen von Aminen und Alkaloiden sowie quantitative Bestimmungsmethoden von Yohimbin, Novocain und Papaverin mit o-Phthaldialdehyd als Reagens beschreiben H. WACHSMUTH, R. DENISSEN und L. VAN KOECKHOVEN[1] im Anschluß an frühere Untersuchungen[2]. Zahlreiche Amine und Alkaloide (im Original in Tabellen zusammengestellt) geben mit einer Lösung des Reagenses in konz. Salzsäure rote oder braunrote, in einzelnen Fällen auch gelbe, graue oder violette Färbungen. Beim folgenden Verdünnen mit Alkohol treten Fluorescenzen auf, die im allgemeinen verstärkt werden, wenn man die Lösungen mit Natronlauge alkalisch macht. Es reagieren nicht: Creatin, Creatinin, Guanidin, Glykokoll, Glutaminsäure, Cystin, Sarcosin, Mono-, Di- und Trimethylamin, Colamin, Diäthylamin, Äthylamin, Alanin, Benzedrin, Pervitin, Ephedrin, Aconitin, Strychnin, Theobromin, Theophyllin, Euphyllin, Coffein, Spartein, Emetin, Atropin, Cocain, Pilocarpin, Homatropin, Scopolamin. Mit einer alkoholischen Lösung des Reagenses entstehen gelbe bis violette Färbungen, beim Verdünnen mit Alkohol ergeben sich wieder Fluorescenzen, die sich beim Alkalisieren verstärken. — Die *Sulfonamide* reagieren sehr empfindlich. Man versetzt 1 ml der wäßrigen Sulfonamidlösung mit 5 Tr. der alkoholischen Reagenslösung und 1 Tr. konz. Salzsäure. Es entsteht ein brauner Niederschlag. Wenn man nach 5 min 5 ml konz. Salzsäure zugibt, entsteht eine intensiv blaue Färbung. — *Bestimmung von Novocain.* Man versetzt die trockene Probe (100—600 μg Novocain) mit 0,25 ml 0,05 n Salzsäure und dann mit 0,02 ml Reagenslösung (50 mg gelöst in 1 ml Alkohol). Nach 10 min verdünnt man mit 20 ml konz. Salzsäure (D 1,19) und mißt die blaue Farbe bei 625 nm. Ester der Aminoalkohole ohne freie NH_2-Gruppe (z. B. Pantocain) stören nicht. — *Bestimmung von Yohimbin.* Die trockene Substanz (10—160 μg Yohimbin) wird mit 1 ml Reagenslösung (10 mg gelöst in 10 ml konz. Salzsäure) versetzt. Nach 10 min gibt man noch 4 ml konz. Salzsäure zu und mißt die beständige grüne Farbe bei 640 nm. — *Bestimmung von Papaverin.* Man versetzt die trockene Probe (2—20 μg Papaverin) mit 1 ml der vorstehend angegebenen salzsauren Reagenslösung und erhitzt in verschlossener Röhre 1 Std im kochenden Wasserbad. Nach dem Abkühlen gibt man 1,5 ml konz. Salzsäure und 5 ml Alkohol zu und mißt die Fluorescenz, die schon in der Verdünnung 1:75000000 zu erkennen ist.

[1] J. Pharmac. Belgique, N. S., **14**, 386—391 (1959). Hop. Stuivenberg, Antwerpen (Belgien). — [2] WACHSMUTH, u. L. VAN KOECKHOVEN: Clin. chim. Acta (Amsterdam) **4**, 438 (1959); J. Phamarc. Belgique, N. S. **14**, 165 (1959); vgl. diese **Z. 173**, 453 (1960); **175**, 209 (1960). A. KURTENACKER

Über die Identifizierung und Unterscheidung sympathicomimetischer Amine berichten L. G. Chatten und L. Levi[1]. Zur Untersuchung gelangen die 1- und 0,1%igen Lösungen der Hydrochloride bzw. Sulfate von *D-* und *DL-Amphetamin, Methamphetamin* und *Ephedrin*. In Tabellen sind zusammengestellt: 1. Die Farbreaktionen mit den Reagentien nach Marquis, Mandelin, Sandez und Fröhde; 2. die Mikrokristallfällungen mit Pikrinsäure und Reinecke-Salz, die auch mit Mikrophotogrammen belegt sind, und 3. die Schmelzpunkte der Benzoyl-, p-Nitrobenzoyl- und Benzosulfonylderivate, sowie der Pikrate und Reineckate. Außerdem sind die Infrarotspektren einiger der erwähnten Derivate und Salze abgebildet. Die einschlägige Literatur (59 Zitate) ist berücksichtigt.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1581—1586 (1959). Dept. Nat. Health Welfare, Ottawa, Ont. (Kanada). E. Müller, Würzburg

Die fluorimetrische Bestimmung von Adrenalin und Noradrenalin in pharmazeutischen Lösungen führen T. Canbäck und J. G. L. Harthon[1] durch. Das in diesen Lösungen meist als Stabilisator vorhandene Sulfit wird durch Zugabe von Jod zerstört und erst dann wird die Oxydation der Catechine zu den entsprechenden Adrenochromen durchgeführt. — *Arbeitsweise.* Man pipettiert einen aliquoten Teil der zu untersuchenden Lösung (mit 25—50 μg Adrenalin oder Noradrenalin) in einen 15 ml-Meßkolben und gibt 2 ml 0,1 n Salzsäure und 2 Tr. Stärkelösung zu. Dann tropft man Jodlösung (12 g Jod und 20 g Kaliumjodid in 1 l Wasser) ein, bis Blaufärbung auftritt. Man setzt 0,5 ml Arsenigsäurelösung (2 g As_2O_3/1 l Wasser) zu und füllt zur Marke auf. 5,0 ml dieser Lösung werden in einem Zentrifugenglas mit 5,0 ml Phosphatpuffer vom p_H 7 (1 Teil 0,066 m Kaliumdihydrogenphosphat und 2 Teile 0,066 m Dinatriumphosphat) vermischt. Die Blaufärbung soll verschwinden, das p_H 6,5—6,7 betragen. Dazu gibt man 100 mg Mangandioxyd und schüttelt 90 sec. Man zentrifugiert 1—2 min bei 3000 U/min, nimmt 5 ml der überstehenden Lösung ab, bringt diese in einem 25 ml-Meßkolben mit 5,0 ml 0,1%iger Ascorbinsäurelösung zusammen und füllt mit 1,1 n Natronlauge zur Marke auf. Die Fluorescenz wird in einem Photovolt-Filterfluorimeter Modell 540 mit Multiplier unter Verwendung eines Primärfilters mit maximaler Durchlässigkeit bei 365 nm und eines Sekundärfilters bei 505 nm gemessen, die Werte werden aus einer Eichkurve ermittelt. Die Genauigkeit beträgt $\pm$ 1,9% für Adrenalin und $\pm$ 1,2% für Noradrenalin.

[1] J. Pharmacy Pharmacol. **11**, 764—766 (1959). Apoteket Ugglan, Stockholm u. A. B. Bofors, Nobelkrut, Bofors (Schweden). Ursula Baumann

Die papierelektrophoretische Trennung verschiedener Sulfonamide, die wegen der geringen Unterschiede in ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften (Löslichkeit, reaktive Gruppen usw.) sich schwer voneinander trennen lassen, untersuchte R. Ruggieri[1]. Die Versuche wurden mit Puffern von verschiedenen p_H-Werten auf Schl. & Sch.-Papier Nr. 2043 B (410 × 40 mm) bei 180 V und 12 Milliamp. durchgeführt. Die Laufzeit betrug 8—12 Std. Auf der Startlinie wurden 10—15 μg der Sulfonamide aufgetragen. Die Ergebnisse wurden graphisch dargestellt (Wanderungsstrecke in Millimetern gegen p_H). — Es erweist sich als möglich, homologe Sulfonamide, wie *Sulfamethylthiodiazol* und *Sulfaäthylthiodiazol*, *Sulfathiazol* und *Sulfamethylthiazol* zu trennen, günstiger ist dies noch, wenn eine positive durch eine stark elektronegative Gruppe substituiert wird wie im Falle von *Sulfamethylpyridazin* und *Sulfachlorpyridazin*. Bei *Succinylsulfathiazol* und *Phthalylsulfathiazol* ist zwar die Wanderungsgeschwindigkeit groß, doch die Differenzierung geringer. — Die elektrophoretische Analyse eines Sulfonamids zeigt, wie stark etwa

vorhandene Begleitstoffe stören können, wenn sie im UV-Bereich der gesuchten Verbindung absorbieren. Eine Tabelle im Original gibt die Absorptionsmaxima und die Extinktionskoeffizienten einiger Sulfonamide an.

[1] Boll. chim. farmac. **98**, 465—470 (1959). Ist. Chim. Farmac. Militare, Florenz (Italien). H. FREYTAG

Über die quantitative Bestimmung von Gerbstoffen berichtet H. KERN[1]. Verf. stellt mit Hilfe von papierchromatographischen Untersuchungen fest, daß die von W. LANG[2] beschriebene Mikromethode nicht auf Blätter von *Epilobium* übertragen werden kann, weil diese Substanzen (z. B. Chlorogensäure) enthalten, die einen zu hohen Gerbstoffgehalt vortäuschen. Folgende modifizierte *Arbeitsweise* wurde entwickelt: 20—30 mg Blattpulver (16 Std bei 95° C getrocknet) werden im Zentrifugenglas 3mal je 5 min mit heißem 50%igem Methanol extrahiert. Der Extrakt wird mit dem halben Volumen Zinkacetat[2] versetzt, der Niederschlag abzentrifugiert und 1mal mit Zinkacetatlösung (1:1) nachgewaschen. Den Niederschlag löst man in 2 ml 5%iger Schwefelsäure und füllt in einem 10 ml-Meßkölbchen mit Wasser auf. 1 ml dieser Lösung wird im 10 ml-Meßkölbchen mit 0,5 ml Folin-Reagens versetzt, mit gesätt. Natriumcarbonatlösung aufgefüllt und sofort bei 700 nm photometriert. Die so resultierende Extinktion entspricht dem zu hohen „Gesamtgerbstoffgehalt". Zur Ausschaltung der störenden Substanzen werden weitere 5 ml der Analysenlösung 2mal mit je 2 ml Essigsäureäthylester durchgeschüttelt und nach Entfernung des Esters in gleicher Weise Gerbstoffbestimmungen durchgeführt. Zur Aufstellung der Eichkurve wird reinste Gerbsäure verwendet. — Die so ermittelten Gerbstoffmengen liegen etwa 20—30% unter denen des „Gesamtgerbstoffes" und dürften dem tatsächlichen Gehalt an Gerbstoffen sehr nahekommen.

[1] Pharmazie **14**, 563—565 (1959). Max Planck-Inst. Züchtungsforsch., Erwin Baur-Inst., Köln-Vogelsang. — [2] Pharmazie **6**, 137 (1951); vgl. diese Z. **137**, 238 (1952/53). H. GARSCHAGEN

Zur Bestimmung der Wirkstoffe der Frangularinde empfehlen V. CUCU und E. TARPO[1] auf Grund einer kritischen Besprechung älterer Verfahren und einer vergleichenden Untersuchung der Methoden von O. E. SCHULTZ[2] und H. AUTERHOFF[3] die Arbeitsweise von AUTERHOFF in folgender *Ausführung. Bestimmung des gesamten Anthrachinons.* Man kocht 0,025 g der pulverisierten Frangularinde 15 min lang mit 7,5 ml Eisessig am Rückflußkühler, fügt 30 ml Äther durch den Kühler zu und kocht weitere 15 min. Nach dem Abkühlen dekantiert man das Gemisch von Essigsäure und Äther durch ein Papierfilter in einen Scheidetrichter, übergießt das Filter und den Rückstand im Kolben nochmal mit Äther und hält 10 min im Sieden, worauf man durch ein anderes Filter in den Scheidetrichter dekantiert und mit Äther nachwäscht. Die vereinigten Lösungen werden je 2 bis 3 min zunächst mit 15 ml 30%iger Natronlauge, dann mit 25 ml 5%iger Natronlauge geschüttelt. Jede Lauge enthält 2% NH_3. Nach Abtrennung der roten wäßrigen Phase schüttelt man die ätherische Phase, wiederholt mit kleinen Anteilen 5%iger Natronlauge, die 2% NH_3 enthält, bis sich die wäßrige Phase farblos abtrennt. Die vereinigten wäßrigen Phasen werden in einem 100 ml-Meßkolben mit der ammoniakalischen Natronlauge zur Marke aufgefüllt, worauf man den Kolben 20 min lang in kochendes Wasser stellt. Nach dem Abkühlen wird die Farbintensität im Pulfrich-Photometer (0,5 ml-Küvette) mit Filter S 53 gegen ein Lösungsgemisch von 7,5 ml Eisessig, 15 ml 30%iger Natronlauge und 70 ml 5%iger Natronlauge (2% NH_3 enthaltend) gemessen. — *Bestimmung des freien Anthrachinons.* Man kocht 0,20 g pulverisierte Frangularinde mit 20—25 ml Äther 2 Std am Rückflußkühler, filtriert die ätherische Lösung durch ein Papierfilter, wäscht mit Äther,

und behandelt die vereinigten ätherischen Lösungen weiter wie bei der Bestimmung des Gesamtanthrachinons angegeben. Das *gebundene Anthrachinon* ergibt sich aus der Differenz von gesamtem und freiem Anthrachinon. — Zur Aufstellung der Eichkurve dient eine Lösung von 1,00 g $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ in 100 ml Wasser, deren Extinktion bei Messung in der 0,5 ml-Küvette im Pulfrich-Photometer, Filter S 53, einer alkalischen Lösung von 0,36 mg-% Istizin entspricht[3].

[1] Farmacia (Bucureşti) **7**, 559—564 (1959) [Rumänisch]. Inst. f. pharmaz. Forsch. u. Arzneimittelkontrolle Bukarest (Rumänien). — [2] Pharmazie **1950**, 541. — [3] Arzneimittel-Forsch. **1953**, 137; Arch. Pharmaz. **290**, 81 (1957); vgl. diese Z. **160**, 320 (1958). A. KURTENACKER

N-haltige Arzneimittel lassen sich nach G. HELMSTAEDTER[1] durch Chelatometrie bestimmen. Die stickstoffhaltigen Arzneimittel werden mit Quecksilber(II)-chlorid gefällt. Diese Verbindungen werden in ammoniakalischer Lösung mit überschüssiger Äthylendiamintetraessigsäure (ÄDTA) versetzt und mit molarer Zinksulfatlösung gegen Eriochromschwarz T zurücktitriert. Bei der Titration muß der Tropfenfall gleichmäßig unter konstantem Rühren erfolgen. Es wurden bestimmt: *Dimethylaminophenazon, Isopropylphenazon, Pentamethylentetrazol, Coffein, Theobromin, Theophyllin, Oxyäthyltheophyllin, Nicotinsäure, Nicotinsäureamid, Nicotinsäurediäthylamid, Nicotinsäuremethylester, Nicotinsäureisopropylester* und *Nicotinsäurebenzylester*. Ein hoher Gehalt an Kochsalz sowie die Gegenwart von Acetylsalicylsäure, Salicylamid, Phenacetin, Barbitalen, Bromural und Ephedrin stören die Reaktion nicht. Für die einzelnen Arzneimittel werden Arbeitsvorschriften angegeben.

[1] Mitt. dtsch. pharm. Ges. u. pharm. Ges. DDR (Arch. Pharmaz. Weinheim) **292**, (H. 6); **29**, 91—97 (1959). Roha-Werk, Bremen-Oberneuland. B. ROSSMANN

Zur Bestimmung von Rivanol in reiner Substanz oder in pharmazeutischen Zubereitungen schlagen I. GRECU, V. HANDELSMANN und I. BUCERZAN[1] ein rasch ausführbares gravimetrisches Verfahren vor, das auf der Fällung als Silicowolframat beruht. Bei Anwendung von 0,02—0,31 g Rivanol sind die relativen Bestimmungsfehler in reiner Substanz nicht größer als 0,01—0,21%, in Salben ergeben sich Fehler von + 0,2 bis + 0,8%. — *Ausführung.* Man löst die Probe (reines Rivanol) in 15—20 ml Wasser, fügt 1 ml konz. Salzsäure zu, erwärmt im Wasserbad auf 70° C und fällt tropfenweise unter Rühren mit 10%iger Silicowolframsäurelösung, bis ein weiterer Zusatz die über dem Niederschlag befindliche Flüssigkeit nicht mehr trübt. Nach dem Abkühlen filtriert man in einem Filtertiegel, wäscht mit Wasser bis zur Entfernung des Reagensüberschusses, dann mit 3—5 ml Äthanol und 3—4 ml Äther. Hierauf trocknet man im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz. Der Umrechnungsfaktor ist $f = 0{,}3615$. — Aus Pulvern, die Borsäure, Talk, Zinkoxyd oder Dermatol enthalten, extrahiert man Rivanol durch Behandeln mit Wasser und führt die Bestimmung in der wäßrigen Lösung wie angegeben durch. Von Salben wägt man 1—8 g ein, versetzt mit 10—20 ml Wasser und erhitzt unter Rühren auf siedendem Wasserbade. Man zieht die wäßrige Phase quantitativ ab und wiederholt die Behandlung, bis die Vaselineschicht farblos wird. Die Rivanolbestimmung erfolgt in den vereinigten wäßrigen Auszügen wie beschrieben.

[1] Farmacia (Bucuresti) **7**, 339—342 (1959) [Rumänisch]. (Mit franz., engl. u. dtsch. Zus.fass.) A. KURTENACKER